

# **Herstellung von Poly(methylmethacrylat) und Poly(*n*-butylacrylat) Polymerblends durch in-situ Mikroemulsionspolymerisation**

**Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades der  
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie  
der Universität Essen

vorgelegt von

**Beate Bannemann**

geboren am 18.05.1969 in Orsoy

Essen 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1998 bis zum April 2002 im Institut für Technische Chemie der Universität Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. F. Bandermann durchgeführt.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2002

Vorsitzender : Prof. Dr. G. Peschel  
Erster Gutachter : Prof. Dr. F. Bandermann  
Zweiter Gutachter : Prof. Dr. H. Rehage

„Hiermit bestätige ich die vorliegende Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.“

Beate Bannemann

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Bandermann für die Bereitstellung und die Möglichkeit zur freien Gestaltung des Themas, für seine Anregungen und vor allem für seine stete Diskussionsbereitschaft.

Weiterhin gilt mein Dank

Herrn Prof. Dr. H. Rehage für die freundliche Übernahmen des Korreferats,

Herrn Dipl.-Ing. E. Jansen und Dipl.-Ing. R. Gärtner von der RWTH-Aachen für die Anfertigung der TEM- und REM-Aufnahmen, sowie die Herstellung der Mikroschulterzugstäbe, Herrn Dipl.-Ing. D. Jacobi für die zuverlässige Aufnahme der GPC-Spektren, Herrn Dr. T. Schaller für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -Festkörper NMR-Spektren und Herrn Dipl.-Ing. Carsten Tuechert für die Durchführung der Zugversuche,

allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Institutes, insbesondere Herrn Dipl. Chem. S. Lübke und Frau A. Schröder für die gute Arbeitsatmosphäre und die interessanten sowie hilfreichen Diskussionen,

meiner Familie und Herrn Dr.-Ing. D. Gabrysch für die stete Unterstützung, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.



# Inhaltsverzeichnis

## Abkürzungsverzeichnis

## Zusammenfassung

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Polymerblends	4
2.1.1	<i>Thermodynamik von Polymermischungen</i>	5
2.1.2	<i>Phasendiagramme</i>	8
2.1.3	<i>Morphologie</i>	10
2.2	Die Herstellung von Polymerblends	10
2.3	Mikroemulsionspolymerisation	12
2.3.1	<i>Eigenschaften von Mikroemulsionen</i>	13
<b>3</b>	<b>Auswahl des Systems</b>	<b>18</b>
<b>4</b>	<b>Entwicklung eines in-situ Mikroemulsionspolymerisationsverfahrens</b>	<b>24</b>
4.1	Homopolymerisation von MMA	24
4.2	Einstufige in-situ Blendherstellung	33
4.3	Zweistufige in-situ Blendherstellung	37
4.3.1	<i>Homopolymerisation von n-BA</i>	38
4.3.2	<i>Blendherstellung</i>	46
4.3.3	<i>Einsatz von <math>\omega</math>-ungesättigten PMMA-Makromonomeren</i>	52

<b>5</b>	<b>Bestimmung der Materialeigenschaften</b>	<b>63</b>
5.1	Charakterisierung durch TEM	63
5.2	Bestimmung der mechanischen Eigenschaften	68
5.3	Ermittlung der Wirksamkeit der Makromonomere als Verträglichkeitsvermittler	79
<b>6</b>	<b>Wirtschaftliche Aspekte</b>	<b>83</b>
6.1	Emulsionszerstörung	83
6.2	Experimentelles	84
<b>7</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>87</b>
<b>8</b>	<b>Ausblick</b>	<b>96</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>98</b>
9.1	Geräte	98
9.2	Tabellen	99
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>104</b>

# Abkürzungsverzeichnis

## Abkürzungen:

AIBN	2,2-Azoisobutyronitril
APS	Ammoniumperoxodisulfat
<i>n</i> -BA	<i>n</i> -Butylacrylat
CCTA	katalytischer Kettenüberträger
CMC	kritische Micell-Konzentration
CP	Kreuzpolarisierung
CTMA	Cethyltrimethylammoniumchlorid
<i>D</i>	Dispersionsindex
DLS	dynamische Lichtstreuung
DTAB	Dodecyltrimethylammoniumbromid
<i>E</i> -Modul	Elastizitätsmodul
<i>G</i>	Verzweigungsgrad
GPC	Gelpermeationschromatographie
HIPS	high impact polystyrene
HLB	Hydrophilie-Lipophilie Gleichgewicht
KPS	Kaliumperoxidisulfat
LCST	untere kritische Entmischungstemperatur
MMA	Methylmethacrylat
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
$M_w$	Gewichtsmittel der Molmasse
OTAC	Octadecyltrimethylammoniumchlorid
<i>P</i>	Polymerisationsgrad
PB	Poly(butadien)
<i>Pn</i> BA	Poly( <i>n</i> -buthylacrylat)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PS	Poly(styrol)

REM	Rasterelektronenmikroskopie
RO	Reversosmose
$R_p$	Streckgrenze
$RuO_4$	Rutheniumtetroxid
SDS	Natriumlaurylsulfat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UCST	obere kritische Entmischungstemperatur
wt-%	Gewichtsprozent

### **Symbole:**

$A$	Fläche
$b$	Schichtdicke
$c$	Konzentration
$\Delta G_{mix}$	Freie Mischungsenthalpie
$Q_{chem}$	Wärmemenge
$\dot{Q}_{chem}$	Wärmestrom
$\Delta H_{mix}$	Mischungsenthalpie
$R$	Radius
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit
$\Delta S_{mix}$	Mischungsentropie
$S$	Verhältnis Emulgator/Monomer
$T$	Temperatur
$t$	Polymerisationszeit
$t_{cp}$	Kreuzpolarisationszeit
$T_c$	kritische Temperatur
$T_{l\rho}$	Relaxationszeit
$U$	Umsatz
$U_{dil}$	Umsatz aus dilatometrischer Messung
$U_{kal}$	Umsatz aus kalorimetrischer Messung



---

$V_e$	eluiertes Volumen
$\chi$	FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter
$\delta$	Löslichkeitsparameter
$\phi$	Volumenanteil
$\eta$	Grenzviskosität



# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein in-situ Polymerisationsverfahren entwickelt, um Polymerblends aus zwei nicht miteinander mischbaren Komponenten (PMMA und PnBA) mit verbesserten mechanischen Eigenschaften herzustellen. Oftmals werden Polymerblends in-situ durch eine Kombination aus Substanz- und Suspensionspolymerisation (HIPS) dargestellt. Um die Domänengröße der Unterschlußkomponente so gering wie möglich zu machen, wurde die Mikroemulsionspolymerisation gewählt. Dieses Verfahren bringt Partikel mit einem Durchmesser von 50 nm hervor. Die Feinstverteilung der beiden Phasen ineinander reicht für die Verbesserung der Eigenschaften nicht aus und somit wurden  $\omega$ -ungesättigte Makromonomere hergestellt und in-situ auf das Rückgrat des sich bildenden PnBA aufgepfropft; diese Copolymere sollten als Verträglichkeitsvermittler fungieren. Es mußte ein Umweg über ein zweistufiges Verfahren gegangen werden, der es erforderte auch PnBA in-situ herzustellen, denn Makromoleküle konnten nicht durch die dichte Emulgatorschicht der Micellen in deren Inneres gelangen. Dieser Umstand erlaubte es ebenso die Pfropfcopolymere in-situ darzustellen.

Mit Hilfe von TEM-Aufnahmen konnte bei selektiver Kontrastierung die feine Struktur der Polymerblends gezeigt werden, die mit zunehmendem Gehalt an PnBA eine immer rauhere Oberfläche aufwiesen, was auf eine beginnende Phasenumkehr deutete. Die Strukturen der Proben, die mit Makromonomer hergestellt wurden, zeigten grundsätzlich eine feinere Struktur, die der Wirksamkeit der Vermittler zugesprochen wurden.

In Zugversuchen stellte sich heraus, daß zwar der *E*-Modul erwartungsgemäß mit steigendem Elastomeranteil abnahm, die Zugfestigkeit jedoch nicht anstieg. Dieses Verhalten konnte ebenso auf die Struktur der Blends zurückgeführt werden, denn mit der feinen Konstitution wurden gleichermaßen Sollbruchstellen in das Material eingebracht. Ohne eine gute Haftung der Phasen können Polymerblends auch mit Feinstverteilung keine verbesserten mechanischen Eigenschaften erreichen.

Die Versuche mit PMMA-Makromonomeren wurden mittels faktorieller Versuchsplanung durchgeführt und ausgewertet. Dabei konnte kein großer Einfluß des Makromonomers auf die Zielgrößen festgestellt werden.

Bei dem Versuch, das Mikroemulsionsverfahren für die Industrie besser nutzbar zu machen, konnte der Emulgator zurückgewonnen werden; das Brechen der Emulsion durch Temperaturniedrigung erwies sich jedoch als äußerst aufwendig.



# 1 Einleitung und Zielsetzung

Technische Kunststoffe bieten ein hohes Maß an innovativem Potential aus dem sich positive Wachstumsaussichten für neue Produkte, Anwendungen und Verarbeitungsverfahren ergeben.<sup>[1]</sup> In der Klasse der Thermoplaste lassen sich durch gezielte Modifikationen neue und verbesserte mechanische Eigenschaften der Produkte erreichen. Dies kann realisiert werden durch:

- die Synthese neuer Monomere und nachgeschalteter Homo- bzw. Copolymerisation
- Anwendung neuer Polymerisationsverfahren oder Verfahrenskombinationen
- Kombination vorhandener Basispolymere

Die Entwicklung neuer Monomere erfordert einen hohen Zeit- und Kostenaufwand. Das Interesse anwendungsorientierter Polymerforschung konzentriert sich zunehmend auf die Möglichkeit, die geforderten Eigenschaftsprofile durch eine Kombination bekannter Polymere (Polymerblends) zu erreichen.<sup>[2]</sup>

Diese Thermoplastblends schließen die Lücken im Sortiment. Aus technologischen und wirtschaftlichen Aspekten ergibt sich eine Optimierung im Kosten-Verhältnis. Sie ermöglichen Eigenschaftskombinationen, die mit Basispolymeren meist schwer zu erreichen sind. Durch diese Kombination können Eigenschaften auf jeweilige Anforderungsprofile und Anwendungen angepaßt werden. Bei mehrphasigen Thermoplastblends, die fast ohne Ausnahme Elastomermodifikationen zur Zähigkeitsverbesserung enthalten, spielt die Morphologie für das Eigenschaftsprofil und die thermoplastische Verarbeitbarkeit eine entscheidende Rolle.

Wichtige morphologische Kenngrößen sind dabei die:

- Phasenverteilung
- Phasenverträglichkeit
- Teilchengröße
- Art der kohärenten Phase <sup>[1]</sup>

Als Thermoplast besitzt Poly(methylmethacrylat) (PMMA) für den industriellen Einsatz Eigenschaften wie Farblosigkeit, Trübungsfreiheit und gute Witterungsbeständigkeit. Seine Härte macht es ebenso zu einem äußerst spröden Material. Diese Eigenschaft kann z.B. durch die Zugabe von Poly(*n*-butylacrylat) (PnBA) als Weichkomponente verbessert werden.

Seit 1952 werden Mischpolymerisate mit PMMA in größerem Maßstab durch Substanzpolymerisation hergestellt, die als wesentliche Komponente Acrylnitril enthalten und unter dem Namen Plexidur<sup>®</sup> auf dem Markt sind. Mischpolymerisate weisen eine gute Warmformbarkeit, gute mechanische Eigenschaften, wie verbesserte Schlagzähigkeit, erhöhte Zug- und Biegefestigkeit, auf. <sup>[3]</sup>

Der Aufbau schlagfester Methylmethacrylate aus PMMA und PnBA ist im Prinzip dem des schlagzähmodifizierten HIPS (High Impact Poly(styrene)) ähnlich. Die beiden Polymere sind nicht miteinander mischbar, sondern bilden getrennte Phasen, wobei die molekularen Wechselwirkungen zwischen den an der Mischung beteiligten Komponenten eine entscheidende Rolle spielen, besonders bei den Strukturbildungs-, Haftungs- oder Diffusions-eigenschaften. Durch einen zeitabhängigen Separationsprozeß können Inhomogenitäten entstehen, welche die mechanischen Eigenschaften des Blends verschlechtern können. Das Ziel bei der Herstellung polymerer Blends ist eine möglichst homogene Verteilung der beteiligten Komponenten. Dies kann durch den Einsatz von Verträglichkeitsvermittlern (molekulares Tensid) erreicht werden. Als Vermittler werden Diblock- oder Pfropfcopoly-mere eingesetzt, die beide Komponenten des späteren Blends als Monomerbausteine beinhalten. Die Wirksamkeit nimmt in der Reihenfolge Block-, Pfropfcopolymer und statisches Copolymer ab. Blockcopolymere tendieren zur Bildung von Micellen und verlie-

ren dabei einen Teil ihrer Wirksamkeit. Der Zusatz der Tenside erfolgt entweder in Form von Additiven oder in Form eines in-situ gebildeten Copolymerisates. Kleine Mengen können bereits die Grenzflächenspannung soweit verringern, daß die Teilchengröße einer dispersen Phase erheblich reduziert wird und das Gesamtsystem dadurch eine verbesserte Zähigkeit erreicht.<sup>[2]</sup>

In Anlehnung an STRUNK-WESTERMANN,<sup>[4]</sup> der Polymerblends via Suspensionspolymerisation herstellte, entstand die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit. STRUNK-WESTERMANN setzte Diblockcopolymeren mit identischen Blocklängen als Verträglichkeitsvermittler ein, die er aus PMMA und *Pn*BA mittels Gruppenübertragungspolymerisation synthetisierte. Diese sollten die Verteilung der dispersen Phase (*Pn*BA) in einer PMMA-Matrix verbessern und somit die Domänengröße verringern, was zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führen müßte. Um das Blend in-situ herstellen zu können, wurde ein kommerziell erhältliches *Pn*BA mit definierter Molmasse in Methylmethacrylat (MMA) gelöst (bei Versuchen mit Verträglichkeitsvermittlern wurden diese ebenfalls in der Ölphase gelöst), in den mit der wäßrigen Phase gefüllten Reaktor gegeben und polymerisiert. Der Durchmesser der bei der Suspensionspolymerisation erhaltenen Endpartikel betrug 600 µm. Ergebnis war, daß kein vollständiger Umsatz erreicht werden konnte und die Verträglichkeitsvermittler nicht wie erwartet wirkten. Es konnten keine homogenere Verteilung der beiden Polymere beobachtet und keine Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften in Anwesenheit von Diblockcopolymeren erreicht werden.

Überlegungen zur Reduzierung der Teilchengröße führen auf den Einsatz der Mikroemulsionspolymerisation. Hierbei entstehen Partikel mit einem Durchmesser im Bereich von 50 bis 100 nm. Jeder dieser Partikel besteht aus einer PMMA Matrix und einer darin dispergierten *Pn*BA-Phase. Die Domänengröße der dispergiert vorliegenden Phase wird verringert, woraus eine verbesserte homogene Verteilung und somit verbesserte Eigenschaften resultieren sollte. Während die Mikroemulsionspolymerisationen seit rund 20 Jahren bekannt sind, gibt es für die Blendherstellung kaum Erfahrungswerte. In dieser Arbeit wird ein Verfahren entwickelt, um ein Blend aus PMMA und *Pn*BA mit verbesserten mechanischen Eigenschaften herzustellen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Polymerblends

Polymerblends sind Mischungen aus mindestens zwei Polymeren und/oder Copolymeren. Der Name *Blend* wird nur verwendet, wenn die Unterschußkomponente 2 wt-% überschreitet.<sup>[5]</sup> Im Allgemeinen hat die Unterschußkomponente einen Gewichtsanteil von 5 bis 30 wt-% und liegt in der Matrix dispergiert vor.

Viele Polymerblends weisen weit höhere Schlagzähigkeiten auf als die entsprechenden Homopolymere.<sup>[6]</sup> Neben der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zeigen Polymerblends eine erhöhte Resistenz gegenüber Chemikalien und Umwelteinflüssen, sowie eine höhere Adhäsion auf.<sup>[7]</sup> So kann z.B. die Härte von Thermoplasten, wie PMMA oder Poly(styrol) (PS), durch die Zugabe einer Gummiphase verbessert werden, ohne andere wichtige Eigenschaften zu verändern.<sup>[8]</sup>

Viele Polymere sind auf molekularer Ebene nicht mischbar. Häufig wird ein Grenzflächenmodifikator als Verträglichkeitsvermittler zugegeben.<sup>[5]</sup> Diese werden während des Blendvorganges direkt zur Polymermischung zugegeben oder in-situ hergestellt.<sup>[9]</sup> Standardisiert werden hierbei Block- oder *graft*-Copolymere verwendet, die entweder Segmente mit der chemischen Struktur der im Blend befindlichen Polymere oder ähnliche Löslichkeitsparameter aufweisen. Sie lagern sich an der Polymer/Polymer Grenzfläche an und setzen dort die Grenzflächenspannung herab.<sup>[9]</sup> Die Morphologie gegenüber hohen Streck- und Dehnprozessen wird stabilisiert und die Grenzflächenadhäsion zwischen den unmischbaren Phasen gefördert.<sup>[5]</sup> Am wirksamsten sind Diblockcopolymere. Die Molmassen der Blöcke sollten annähernd identisch sein und oberhalb der kritischen Verschlaufungsmolmasse liegen., damit eine Verankerung der beiden Phasen erfolgen kann.<sup>[6]</sup>



Ziel der aktuellen Forschung ist es durch Verringerung der Tropfengröße die Verteilung der beiden Polymere ineinander zu verbessern und neue Materialien mit neuen Eigenschaften zu entwickeln.<sup>[10]</sup>

### 2.1.1 Thermodynamik von Polymermischungen

Ob zwei Polymere miteinander mischbar sind, ist von dem Vorzeichen der freien Mischungsenthalpie abhängig. Blends sind entweder mischbar oder nichtmischbar.<sup>[5]</sup> Die Mischbarkeit wird, in Analogie zur niedermolekularen Chemie, als Durchdringung der Komponenten auf molekularer Ebene definiert.<sup>[2]</sup> Je geringer die Durchdringung auf molekularer Ebene ist, um so größer ist die Tendenz zur Nichtmischbarkeit. Generell wird die Mischbarkeit von Polymeren durch unabhängige Variablen, wie Zusammensetzung, molekulare Parameter, Temperatur oder Druck beeinflusst.<sup>[5]</sup> Zum Beispiel ist bei hochmolekularen Polymeren der mischbare Bereich so gering, daß sie als nicht mischbar gelten.<sup>[11]</sup>

Die thermodynamischen Eigenschaften von Polymerblends können durch die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_{\text{mix}}$  beschrieben werden (Gl.2-1).  $\Delta G_{\text{mix}}$ , welches sich aus der Mischungsenthalpie  $\Delta H_{\text{mix}}$  und der Mischungsentropie  $\Delta S_{\text{mix}}$  zusammensetzt, beschreibt den Vorgang und nicht die Eigenschaft der Mischung.<sup>[12]</sup>

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (2-1)$$

Eine vollständige Mischbarkeit wird definiert, wenn die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_{\text{mix}}$  negative Werte annimmt. Bei endothermen Mischungsvorgängen, bei denen  $\Delta H_{\text{mix}}$  positiv ist, muß folglich der Entropieterm  $T\Delta S_{\text{mix}}$  negativ und größer als  $\Delta H_{\text{mix}}$  sein, damit sich die Polymere vollständig mischen können.<sup>[6]</sup> Je größer der Betrag von  $\Delta H_{\text{mix}}$  wird, desto weiter wird die kritische Grenze von  $\Delta H_{\text{mix}} = T\Delta S_{\text{mix}}$  überschritten und desto unverträglicher sind die Polymere.<sup>[13]</sup> Der Betrag von  $\Delta H_{\text{mix}}$  hängt hauptsächlich von den Wechselwirkungen zwischen den zu mischenden Polymeren ab.<sup>[13]</sup> Eine vollständige Beschreibung des Mischungsvorganges von Polymeren auf molekularer Ebene ist schwierig, weshalb Modelle zur Annäherung entwickelt wurden. Das 1941 von FLORY und HUGGINS entwickelte Git-

termodell stellt das einfachste der bisher veröffentlichten dar, die bei UTRACKI beschrieben sind.<sup>[12]</sup>

### Das FLORY-HUGGINS-Gittermodell

Das FLORY-HUGGINS-Gittermodell nimmt an, daß sich die Bausteine der Ketten auf regelmäßigen Gitterplätzen befinden. Die Zellengrößen des Gitters werden im einfachsten Fall so gewählt, daß sie dem Volumen eines Kettenbausteins entsprechen.<sup>[1]</sup> Aus der gegenseitigen Anordnung der Grundeinheiten kann die Entropieänderung und aus den auftretenden Wechselwirkungen die Enthalpieänderung berechnet werden.<sup>[6]</sup> Für eine Änderung der freien Enthalpie gilt für eine Mischung aus  $n_1$  Mol eines Polymeren 1 und  $n_2$  Mol eines Polymeren 2 die Gleichung 2-2:

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 (n_1 P_1 + n_2 P_2)]. \quad (2-2)$$

Dabei bedeuten  $\phi_1$  und  $\phi_2$  die Volumenanteile der beiden Polymere in der Mischung,  $P_1$  und  $P_2$  die Polymerisationsgrade (bzw. die Anzahl der von den Segmenten der Kettenmoleküle besetzten Gitterplätze), und  $\chi_{12}$  der sogenannte FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter.

Der Entropiezuwachs beim Vermischen der beiden Polymere wird durch die ersten beiden Terme der Gleichung wiedergegeben. Diese können kombinatorisch berechnet werden, indem die freie Mischungsenthalpie in einen kombinatorischen Anteil (Gl. 2-3) und einen Restanteil (Gl. 2-4) unterteilt wird.

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{comb}} &= T \Delta S_{\text{comb}} \\ &= RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \end{aligned} \quad (2-3)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{rest}} &= \Delta H_{\text{rest}} - T \Delta S_{\text{rest}} \\ &= RT \chi \phi_1 \phi_2 (n_1 P_1 + n_2 P_2). \end{aligned} \quad (2-4)$$

Generell muß die freie Mischungsenthalpie folgende Bedingungen erfüllen, damit zwei Polymere miteinander mischbar sind:

$$\Delta G_{\text{mix}} < 0 \quad (2-5)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi_i^2} \right)_{P,T} > 0 \quad (2-6)$$

Der Restanteil der freien Mischungsenthalpie gewinnt bei höher werdenden Molmassen stärker an Bedeutung, so daß über Mischbarkeit und Entmischung der Polymersysteme bestimmt wird. Der Einfluß der kombinatorischen Mischungsentropie wird im gleichen Maße geringer, wie die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten kleiner wird. Dies beschreibt auch die Tendenz von Polymer-Polymer-Systemen, sich bei zunehmender Kettenlänge zu entmischen.<sup>[2]</sup>

Der FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{12}$  kann aus den von HILDEBRAND und SCATCHARD eingeführten und von GEE auf Polymere übertragenen Löslichkeitsparametern  $\delta$  nachfolgend ermittelt werden.

$$\chi_{12} = [(\delta_1 - \delta_2)^2 / R T] V_m \quad (2-7)$$

Die Tendenz zur Mischbarkeit ist am größten, wenn die Löslichkeitsparameter  $\delta_1$  und  $\delta_2$  der Komponenten 1 und 2 ähnliche Werte aufweisen.  $\chi_{12}$  und  $\Delta H_{\text{mix}}$  nehmen geringe Werte an, da  $\Delta S_{\text{mix}}$  bei Polymeren ebenfalls niedrige Werte aufweist. Damit wird  $\Delta G_{\text{mix}} < 0$  und die Polymere sind mischbar.

Um spezielle Wechselwirkungseffekte besser quantifizieren zu können, wurden von SHAW zweidimensionale Löslichkeitsparameter, die einen Dispersionsterm  $\delta_d$  und einen Polaritätsterm  $\delta_p$  enthalten, eingeführt.<sup>[14]</sup> Die beiden Terme gehen in Gleichung 2-7 wie folgt ein:

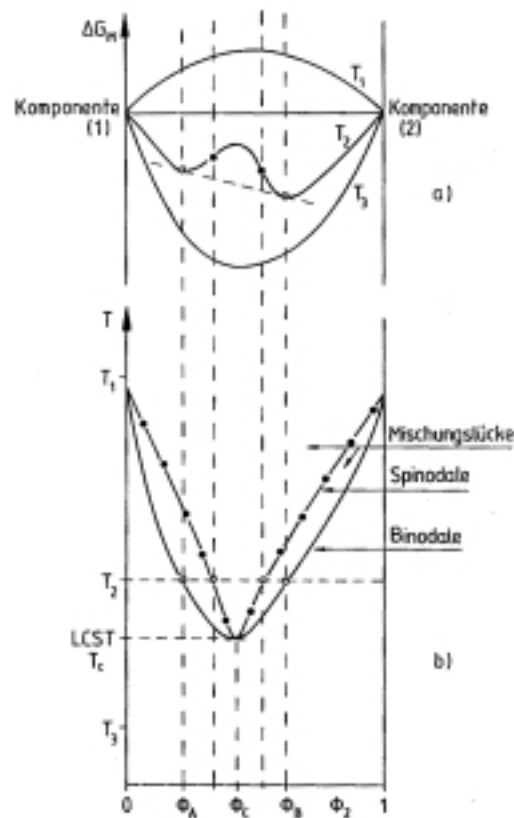
$$\chi_{12} = [((\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2) / R T] V_m \quad (2-8)$$

Eine genaue Berechnung von  $\chi_{12}$  ist schwierig, da die HILDEBRANDSchen Löslichkeitsparameter oft erheblich voneinander abweichen.<sup>[14]</sup> Für die Kombination von PMMA und PnBA wurde 1961 von HUGHES und BRITT eine Nichtmischbarkeit festgestellt und bis heute nicht widerlegt.<sup>[15]</sup>

### 2.1.2 Phasendiagramme

Betrachtet man die makroskopischen Mischungszustände eines Polymerblends, so muß davon ausgegangen werden, daß sich Phasen unterschiedlicher Zusammensetzungen ausbilden, die jeweils auch die andere Komponente in unterschiedlichen Anteilen enthalten.<sup>[1]</sup>  $\Delta G_{\text{mix}}$  ist dabei vom Druck und der Temperatur abhängig. In einem Phasendiagramm, in dem das Phasenvolumenverhältnis  $\Phi$  gegen den Druck oder die Temperatur aufgetragen werden, sind die verschiedenen Bereiche eines Blends aufgeführt (Abbildung 2-1). Bleiben Druck oder Temperatur konstant, so enthält das Phasendiagramm zwei Linien: die Binodale und die Spinodale. Erstere gibt die Konzentrationen der Phasen an, in welche die Mischung unter den Bedingungen einer partiellen Verträglichkeit zerfällt. Die Binodale grenzt das Gebiet der vollständigen Verträglichkeit von dem der partiellen ab. Beim Überschreiten dieser Linie wird die zuvor noch homogene Mischung metastabil. Die Spinodale grenzt den metastabilen vom instabilen Bereich ab. Jede kleinste thermisch getriebene Konzentrationsschwankung führt spontan zur Entmischung.

Die kritische Temperatur  $T_c$  gibt die Temperatur an, an der sich Spinodale und Binodale berühren. Die Verträglichkeit von Komponenten kann je nach Aufbau oder Wechselwirkungen zwischen ihnen mit steigender oder mit sinkender Temperatur zunehmen. Es wird daher zwischen Systemen mit einer unteren kritischen Entmischungstemperatur (LCST), bei denen man sich dem kritischen Punkt durch eine Temperaturerhöhung nähert, und einer oberen kritischen Entmischungstemperatur (UCST), bei denen der kritischen Punkt durch eine Temperaturerniedrigung erreicht wird, unterscheiden.



**Abbildung 2-1:** Schematische Darstellung eines Phasendiagramms mit unterer kritischer Entmischungstemperatur. a) Verlauf der freien Mischungsenthalpie mit der Konzentration. b) Binodale, spinodale und kritische Temperatur.  $\circ$ ,  $\bullet$  ausgewählte Zustände.<sup>[1]</sup>

Die Mehrheit der heute bekannten partiell verträglichen Kunststoffmischungen weisen ein LCST-Verhalten auf. Die kleinste Veränderung im Material, wie z. B. Kettenlängenverteilung, Zugabe von Weichmachern oder Verarbeitungshilfsmitteln, kann Einfluß auf die thermodynamischen Eigenschaften und damit auf die Lage und die Gestalt des Phasendiagramms nehmen.<sup>[1]</sup>

Aus den thermodynamischen Eigenschaften der Mischung lassen sich darüberhinaus Grenzflächenenergien zwischen den Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung ableiten. Es werden Informationen über das Adhäsionsverhalten und damit über die mechanischen Eigenschaften erhalten.<sup>[1]</sup>

### 2.1.3 Morphologie

Die Morphologie von Polymerblends wird durch deren Herstellungsprozeß beeinflusst.<sup>[16]</sup> Von ihr hängen sowohl die physikalischen wie auch die mechanischen Eigenschaften des Materials ab.<sup>[1]</sup> Es können zwei Phasenstrukturen auftreten: ein disperses System oder ein Kontinuum beider Phasen.<sup>[2]</sup>

Zahlreiche Polymerparameter und Bedingungen beeinflussen die Partikelmorphologie. Diese Faktoren lassen sich in thermodynamische und kinetische Faktoren unterteilen. Die Stabilität der ultimativen Partikelmorphologie in Hinsicht auf das absolute Minimum der Änderung der freien Oberflächenenergie wird durch die thermodynamischen Faktoren bestimmt. Die kinetischen Faktoren, wie Viskosität am Polymerisationsort (Grad der Polymervernetzung) und die Art der Zugabe des zweiten Monomers bestimmen darüber, wie leicht die thermodynamisch bevorzugte Morphologie erreicht wird.

## 2.2 Die Herstellung von Polymerblends

Es gibt verschiedene Möglichkeiten Polymerblends herzustellen: sie können durch mechanisches Mischen von Schmelzen, durch das gemeinsame Mischen von Polymerkomponenten in einer Lösung, durch das Vermischen von Polymerlatices oder durch in-situ Polymerisation hergestellt werden.

Die Wahl eines geeigneten Herstellungsverfahrens hat großen Einfluß auf die Morphologie, d. h. die Größe, Form und Verteilung der Phasen und auf die End Eigenschaften des Polymerblends.

Während beim Schmelzmischen die Polymere über ihre Schmelztemperatur hinaus erhitzt und durch Walzen, Kneten und Extrudieren vermischt werden, liegen die Polymere beim Lösungsmischen auf molekularer Ebene in Lösung verteilt vor. Dieses wird anschließend durch Verdampfen entfernt oder die Polymermischung wird durch Ausfällung erhalten.

Polymerlatices bestehen meist aus kugelförmigen Polymerpartikeln, Emulgatoren und Dispergiermitteln, z.B. Wasser. Das Blend erhält man durch Koagulation des Latex oder Ver-

dampfen des Dispergiermittels. Nach dem Trocknen liegen die Komponenten in getrennten Partikeln mit Dimensionen zwischen 100 und 1000 nm vor. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt im Festlegen der Größe der dispersen Phase ohne weiteren Eingriff auf die Eigenschaften des Materials. Beim Aufschmelzen der Pulver tritt eine Phasenvermischung ein, die nicht vollständig verläuft, wenn eine Komponente vernetzt vorliegt.

Bei der in-situ Polymerisation, wird ein Monomer, das in einem zuvor gebildeten Polymer gelöst vorliegt, polymerisiert.<sup>[2]</sup> Hierfür stehen Substanz-, Lösungs-, Suspensions-, Fällungs- und Emulsionspolymerisation zur Verfügung, wobei die Emulsionspolymerisation, je nach Tröpfchengröße, wiederum in Emulsions-, Miniemulsions- und Mikroemulsionspolymerisation unterteilt werden kann.

Zur besseren Verteilung der dispersen Phase (PnBA) in der thermoplastischen PMMA-Matrix wurden in früheren Arbeiten Suspensionspolymerisation,<sup>[4]</sup> eine Kombination aus Substanz- und Suspensionspolymerisation,<sup>[17]</sup> Miniemulsionspolymerisation<sup>[18]</sup> und Lösungsmischen, sowie Schmelzmischen<sup>[19]</sup> untersucht. Zum Teil wurden dabei Diblockcopolymer und Triblockcopolymer aus PnBA und PMMA, und Triblockcopolymer aus PnBA, PMMA und PS als Verträglichkeitsvermittler eingesetzt. Diese sollten die Domängengröße verringern, die Kompatibilität der nicht mischbaren Polymere vergrößern und damit die mechanischen Eigenschaften verbessern.

Bei der Suspensionspolymerisation entstehen Polymerkugeln mit einem Teilchendurchmesser im Bereich von 50 bis 2500  $\mu\text{m}$ , in denen, trotz Zugabe eines Verträglichkeitsvermittlers, das PnBA in relativ großen Domänen vorliegt, die eine genügend hohe Stabilität des Polymerblends nicht gewährleisten können. Mit der Reduktion des Gesamtpartikeldurchmessers auf wenige  $\mu\text{m}$ <sup>[18]</sup> bis in den Nanometer Bereich hinein kann eine feinere Verteilung der Elastomerphase erreicht werden.

Motivation für die Herstellung eines schlagzähmodifizierten Thermoplasten war das HIPS System. Dabei bildet das Poly(styrol) (PS) die Matrix, während Poly(butadien) (PB) als disperse Phase vorliegt. Das PS wird in Anwesenheit des PB während der Reaktion gebildet. Die Herstellung erfolgt durch eine Polymerisation einer Lösung von PB in Styrol, die

zuerst in Substanz beginnt und nach Erreichen eines bestimmten Umsatzgrades in eine Suspension überführt wird. Dabei entsteht eine sehr komplexe Morphologie der Kautschukteilchen in der PS-Matrix. Die Form und Größe der Domänen und damit auch die mechanischen Eigenschaften des Endmaterials hängen stark von den Herstellungsbedingungen ab. Die Größe der Kautschukdomänen liegt bei den kommerziellen HIPS-Systemen im Bereich von 1 bis 10  $\mu\text{m}$ .<sup>[20]</sup>

## 2.3 Mikroemulsionspolymerisation

Mikroemulsionen sind keine Emulsionen mit besonders kleinen Tröpfchen der dispersen Phase, sondern thermodynamisch stabile, flüssige Mischungen aus Wasser, Öl und amphiphilen Emulgatoren.<sup>[21]</sup> Sie entstehen nur innerhalb bestimmter Gebiete in den Zustandsdiagrammen für drei bzw. vier Komponenten.<sup>[21]</sup> Einphasige Mikroemulsionen bedeutet nicht, daß Komponenten auf molekularer Ebene mischbar sind; das System ist lediglich makroskopisch nicht phasensepariert.<sup>[22]</sup>

Mikroemulsionen finden vor allem Verwendung in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie. Ebenso dienen sie als Schmiermittel und Schneideöle, werden bei der Erdölförderung, sowie zur Textilverarbeitung und in Waschmitteln eingesetzt.<sup>[21]</sup>

STOFFER und BONE<sup>[23]</sup> berichteten bereits 1980 als erste über Polymerisationen in Mikroemulsionen. Sie untersuchten eine Mikroemulsionspolymerisation von MMA mit wasser- und öllöslichen Initiatoren und fanden heraus, daß mit steigender Initiatorkonzentration die durchschnittliche Molmasse  $\overline{M}_w$  des Produktes sinkt und die Polydispersität ansteigt.

Bei Mikroemulsionspolymerisationen wird häufig auf die Zugabe von Coemulgatoren (kurz- bis mittelkettige Alkohole) verzichtet, damit das System, wie bei Emulsionen, möglichst wenig verschiedene Substanzen beinhaltet. Durch die Anwesenheit derselben Komponenten kann eine derartige Mikroemulsion durch simple Erhöhung der Emulgatorkonzentration aus einer Emulsion entstehen.<sup>[24]</sup> Die Stabilität der Mikroemulsion ist dabei auch von den spezifischen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Bestandteilen



abhängig. Fehlen diese, kann weder durch Einbringung mechanischer Arbeit noch durch die Erhöhung der Emulgatorkonzentration eine Mikroemulsion entstehen.<sup>[25]</sup>

Der Einsatz von Coemulgatoren in der Mikroemulsionspolymerisation wird ebenso aus folgenden Gründen vermieden: sie ändern den Ort und die Verteilung des Monomers in der Mikroemulsion, fungieren als Kettenüberträger und destabilisieren die Latexpartikel durch Desorption des Emulgators von der Oberfläche der Polymerpartikel.<sup>[26]</sup>

### 2.3.1 Eigenschaften von Mikroemulsionen

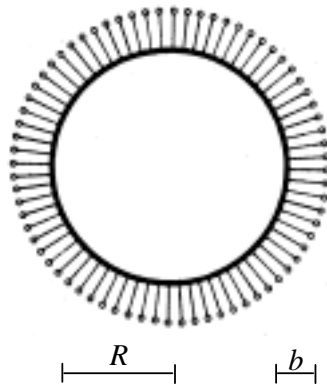
Unpolymerisierte o/w-Mikroemulsionen sind optisch transparent und flüssig, sofern die Emulgatorkonzentration einen Wert von 20 wt-%, bezogen auf das Gesamtsystem, nicht überschreitet.<sup>[26]</sup> Die Transparenz ist eine Folge der Öltröpfchengröße, die mit wenigen Nanometern unterhalb der Wellenlänge des Lichtes im sichtbaren Bereich liegt.

Der Emulgator beeinflusst die Wechselwirkungen zwischen wäßriger Phase und Ölphase, indem er sich dazwischen anordnet und die Grenzflächenenergie drastisch senkt. Um die Stabilität einer Mikroemulsion zu gewährleisten, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Zum einen muß der Emulgator bevorzugt an der Öl/Wasser-Grenzfläche bleiben, zum anderen darf die mit Emulgator gesättigte Grenzfläche keine periodischen Netzwerke bilden.<sup>[27]</sup>

Die Struktur von unpolymerisierten Mikroemulsionen wurde mittels QLS (quasielastic light scattering), SANS (small angle neutron scattering) und Leitfähigkeitsmessungen untersucht.<sup>[26, 28]</sup> Sie bestehen aus einer Dispersion monomergequollener Micellen mit einem Radius von 3 nm, die in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mikroemulsion einige Hundert Emulgator- (Dodecyltrimethylammoniumbromid, DTAB) und Monomermoleküle enthalten. Der Abstand der Micellen voneinander liegt dabei in der Größenordnung der Micellen selbst.<sup>[28]</sup>

ANTONIETTI et al. haben sich ebenfalls mit der Struktur von Mikroemulsionen beschäftigt.<sup>[29,30,31]</sup> Bei einem Monomergehalt, der unter 30 wt-% liegt, werden kugelförmige Öl-

tröpfchen erwartet, die in Wasser suspendiert vorliegen. Es wird angenommen, daß eine einheitliche Verteilung der Öltröpfchen gewährleistet ist und daß sich alle Emulgatormoleküle an der Öl/Wasser-Grenzfläche befinden. Dies ist nur dann realistisch, wenn die Minimierung der Grenzflächenenergie zwischen Öl und Wasser die treibende Kraft für die Mikroemulsion ist. Die Krümmungsenergie der Grenzflächenschicht spielt dabei zunächst eine untergeordnete Rolle. Wird weiterhin angenommen, daß Öl- und Wasserphase und die dazwischenliegende Emulgatorschicht durch scharfe Grenzen abgetrennt vorliegen, so kann nach ANTONIETTI die Tröpfchengröße nach einem einfachen geometrischen Modell ermittelt werden.<sup>[29]</sup>



**Abbildung 2-2:** ANTONIETTIS Modell der Mikroemulsionsstruktur, in dem  $R$  der Radius des Monomerkerns ist und  $b$  die Dicke der Emulgatorgrenzschicht.<sup>[32]</sup>

Eine Micelle mit dem Radius  $R$  besteht aus einem inneren Ölkern, der von einer kugelförmigen Schale aus Emulgatormolekülen umgeben ist und eine durchschnittliche Dicke  $b$  hat. Das makroskopische Gewichtsverhältnis  $S$  von Emulgator zu Monomer wird durch das Verhältnis des Volumens des Ölkerns zum Volumen der bedeckenden Emulgatormoleküle für jedes Tröpfchen wiedergegeben.  $S$  wird ausgedrückt durch:

$$S = \frac{m_{\text{surf}}}{m_{\text{oil}}} = \frac{\rho_{\text{surf}}}{\rho_{\text{oil}}} \frac{(4/3)\pi R^3 - (4/3)\pi(R-b)^3}{(4/3)\pi(R-b)^3} \approx \frac{R^3}{(R-b)^3} - 1 \quad (2-9)$$

$$\rightarrow R \approx b(1 - (1 + S)^{-1/3})^{-1}$$

$\rho_{\text{surf}}$  und  $\rho_{\text{oil}}$  sind die Dichten der Emulgator- und der Ölphase. Man geht von einem Zusammenhang zwischen der relativen Zusammensetzung und den Radien der Micellen aus, bei dem die Steigung durch die Schichtdicke  $b$  der Emulgatorschicht gegeben ist. Dieses einfache Modell gilt nicht für alle Polymerisationsreaktionen von Mikroemulsionen. Voraussetzung ist, daß die Emulgatormoleküle an der Grenzfläche eine dichteste Packung aufweisen und die Bedeckung vollständig ist; denn nur dann kann das System einen Zustand einnehmen, in dem die freie Energie ein Minimum aufweist. Dies gilt aber nur für Emulgatoren, deren laterale Anziehung stark ausgeprägt ist. Systeme, die von der dichtesten Packung abweichen, enden mit kleineren Partikeln.

Andererseits können die Micellen auch größer sein, als vom Modell vorhergesagt. Dies ist auf den Aufbau einer Grenzfläche zurückzuführen, welche dicker ist als die Monoschicht. Dieses Verhalten wird vor allem bei polymeren Emulgatoren beobachtet:  $b$  ist somit eine wachsende Funktion von  $S$ .

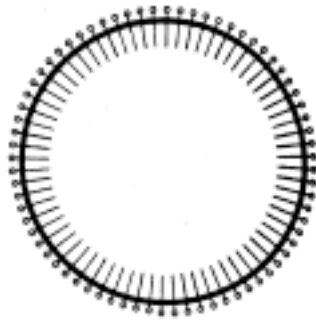
Größere Teilchen entstehen ebenso, wenn die Mikrotröpfchen während der Polymerisation wachsen. Dies wird vermutlich durch die unterschiedlichen Grenzflächenenergien zwischen Monomer/Emulgator und Polymer/Emulgator verursacht.<sup>[29, 33]</sup>

ANTONIETTI et al. fanden heraus, daß Systeme mit einem Verhältnis, das größer als  $S = 1.5$  ist, transparent sind. Alle anderen Systeme sind aufgrund der Bildung größerer Micellen opak. In Systemen mit einem  $S$ -Wert kleiner als 0.2 werden die Micellen mit steigender Emulgatorkonzentration polydisperser und das gesamte Gemisch wird instabil. Die Löslichkeitsgrenze für das spezifische Monomer/Emulgatorsystem (Styrol/ Cethyltrimethylammoniumchlorid, CTMA oder DTAB) wurde erreicht. In diesem Bereich liegt der Übergang zur Miniemulsions- und Emulsionspolymerisation. Optische Mikroskopieaufnahmen von allen Mikroemulsionen vor und nach der Polymerisation zeigen deutlich, daß weder Monomertröpfchen noch Polymerpartikel, die größer als  $1\text{ }\mu\text{m}$  sind, vorliegen. Dies beweist, daß die Polymerisation weder in einer Emulsions- noch in einer Zwei-Phasen-Region mit einer koexistierenden Mikroemulsionsphase stattfindet.<sup>[29]</sup>

Der von ANTONIETTI erhaltene Wert von  $b$  beträgt  $b = 3.5$  nm und ist somit etwas größer als die geometrische Länge der Emulgatormoleküle in all-trans-Konformation, die für CTMA 2.7 nm und für DTAB 2.3 nm beträgt. Der Wert für den Platzbedarf  $A$  eines Emulgatormoleküls auf der Grenzfläche wurde nach dem einfachen geometrischen Modell berechnet. Dieser beträgt  $A \approx 0.14$  nm<sup>2</sup>, der unter dem für die dichteste Packung eines monofunktionalen Emulgators ( $A = 0.18$  nm<sup>2</sup>) liegt.<sup>[34, 35]</sup> Innerhalb der Mikroemulsion ist die Emulgatorphase dicker und weniger definiert als eine Monoschicht.<sup>[29]</sup>

WU et al. haben das geometrische Modell von ANTONIETTI genauer untersucht.<sup>[32]</sup> Sie gehen davon aus, daß die hydrophoben Emulgatorenden vor der Polymerisation teilweise in den Monomerkern ragen, um eine Emulgatorgrenzschicht bilden zu können. Dies stellt den thermodynamisch günstigeren Zustand dar. Die durch den Emulgator gebildeten Micellen werden durch das Monomer gequollen. Somit existieren drei Phasen in diesem System: eine Ölphase, eine Wasserphase und eine Emulgatorgrenzschicht. Nachdem die Polymerisation beendet ist, sind die Emulgatorenden in den Latexpartikeln gefangen und nur ihre hydrophilen Enden erreichen die Oberfläche. Aus diesem Grund sollte  $b$  kleiner sein als die Länge der Emulgatormoleküle, also kleiner als der von ANTONIETTI angegebene Wert von  $b = 3.5$  nm. Auch WU geht von einer unteren Grenze für  $S$  aus, an der die Micellen komplett mit Emulgatormolekülen bedeckt ist. Ein weiterer Anstieg der Emulgatorkonzentration würde zu folgenden Konsequenzen führen:

1. Wenn die Dispersionsenergie nicht groß genug ist, um die Monomertröpfchen zu teilen, bilden sich reine Micellen ohne Monomerkern
2. Ist die Dispersionsenergie jedoch groß genug, um Mikroemulsionen mit kleineren Tröpfchen zu bilden, so wird der zusätzliche Emulgator auf der Tröpfchenoberfläche adsorbiert und damit die Gesamtoberfläche vergrößert.



**Abbildung 2-3:** WUS Modell, in dem die langen hydrophoben Emulgatorenden in das Innere des Monomerkens ragen, anstatt auf der Oberfläche zu bleiben. <sup>[32]</sup>

WU hat in seinen Berechnungen  $R$  durch  $R_h + \Delta R_h$  ersetzt, wobei  $\Delta R_h$  der Beitrag der hydrophilen Kopfgruppen des Emulgators zu  $R_h$  (hydrodynamischer Radius) ist. Er erhielt für  $A$  einen Wert von  $A = 0.182 \text{ nm}^2$ . Die Emulgatormoleküle neigen folglich dazu, sich auf der Partikeloberfläche in der dichtesten Packung anzuordnen, wodurch die Grenzflächenenergie zwischen Öl- und Wasserphase minimiert wird. <sup>[32]</sup>

### 3 Auswahl des Systems

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Eigenschaften von Mikroemulsionen sprechen für einen Einsatz zur Herstellung von Polymerblends. Allerdings müssen zunächst bezüglich der Wahl der einzelnen Komponenten, wie Emulgator und Initiator, einige Überlegungen angestellt werden. Das bedeutet, daß so wenig Emulgator wie möglich benötigt wird, die Stabilität der Mikroemulsion dennoch erhalten bleibt, und ein Initiator Verwendung findet, mit dem hohe Endumsätze erzielt werden. Im folgenden werden die einzelnen Parameter einer Mikroemulsion genauer beschrieben, so daß im Anschluß daran ein geeignetes System ausgewählt werden kann.

Unpolymerisierte Mikroemulsionen sind wie beschrieben optisch transparent und flüssig. Mit fortschreitender Polymerisation steigt die Trübheit der Mikroemulsion, am Ende wird eine stabile, bläuliche bis opake und wenig lichtdurchlässige Mikroemulsion erhalten. Die Farbe der Polymerpartikel hängt von der Monomerkonzentration ab.<sup>[36]</sup> Die entstehenden Mikrolatexpartikel zeichnen sich dadurch aus, daß sie zum einen um eine Größenordnung kleiner sind als entsprechende Partikel aus Emulsionspolymerisationen und zum anderen sehr hohe Molmassen von bis zu  $6.5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  mit niedrigen Dispersionsindices von  $M_w/M_n = 1.4$  aufweisen.<sup>[37, 38]</sup> Die Polymerisation von Styrol oder MMA bei Mikroemulsionen ist schnell und der Endumsatz hoch. Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz steigen mit zunehmender Initiatorkonzentration, Monomerkonzentration und Reaktionstemperatur an. Dabei ist der Typ des Initiators, d.h. öllöslicher wie 2,2-Azobisisobutyronitril (AIBN) oder wasserlöslicher wie Ammoniumperoxodisulfat (APS), unerheblich.<sup>[26, 27]</sup>

Im folgenden werden zunächst einige Parameter diskutiert, die bei der Wahl des Systems berücksichtigt werden müssen.

#### **Initiierung**

Molmasse und Partikelgröße sind vom Initiatortyp nahezu unabhängig. Ein wasserlöslicher Initiator bildet oligomere PMMA Radikale in der wäßrigen Phase. Gelangen diese in eine

Micelle, werden Polymerketten mit hohen Molmassen gebildet. Der Eintritt eines zweiten Radikals führt zum sofortigen Abbruch der Polymerisation in der Micelle. Wird ein öllöslicher Initiator verwendet, kann nur Polymer entstehen, wenn ein Radikal aus der Micelle diffundiert und ein weiteres für das Kettenwachstum zurückbleibt.<sup>[38]</sup>

### **Partikelgröße und Molmassen**

Der Durchmesser der Endlatexteilchen beträgt ca. 50 bis 100 nm. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Partikel mehr als ein Makromolekül enthält ist sehr gering, da die Anzahl der nicht initiierten monomergequollenen Micellen stets die der vorhandenen Polymerpartikel übersteigt. Aus diesem Grund werden die meist durch Initiatorzerfall gebildeten Radikale eher von Monomertröpfchen als von einem lebenden Polymerpartikel eingefangen. Dies führt dazu, daß die lebenden Partikel kaum von einem zweiten Radikal abgebrochen werden und die durchschnittliche Lebensdauer nahezu konstant ist. Die Partikelgröße und die Molmasse sind von dem Emulgator/Monomer Verhältnis bei  $S \geq 1$  unabhängig und werden lediglich durch Kettenübertragung zum Monomer oder Emulgator kontrolliert. Eine Micelle, die 50 wt-% MMA beinhaltet, weist eine Endmolmasse von  $4.5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  auf. Der Großteil des dafür benötigten Monomers muß folglich aus nicht initiierten Micellen in den Partikel transportiert werden. Die Zeit, die für das Wachsen einer solchen Kette benötigt wird, liegt in der Größenordnung von 10 bis 100 s. Während dieser Zeit kann ein kleines Radikal eine durchschnittliche Strecke von 100 nm zurücklegen. Diese Diffusionsstrecke ist meist größer als der Durchmesser des Partikels. Diese hohe Wahrscheinlichkeit des Entkommens aus dem Partikel in die wäßrige Phase erklärt, warum ein öllöslicher Initiator zu dem gleichen Polymer führt wie ein wasserlöslicher. In der wäßrigen Phase endet ein Radikal durch eine Reaktion mit einem anderen Radikal oder es tritt in eine Micelle ein und initiiert eine neue Kettenpolymerisation.<sup>[38, 39]</sup>

### **Abbruch der Polymerisation**

Fängt ein wachsendes Polymerradikal ein Radikal aus der wäßrigen Phase ein oder werden durch den Zerfall eines öllöslichen Initiators in den bereits wachsenden Partikeln neue Radikale erzeugt, erfolgt ein diffusionskontrollierter Abbruch. Aus den hohen Molmassen und den niedrigen Polydispersitäten läßt sich schließen, daß zwar ein Abbruch durch Disproportionierung stattfinden kann, innerhalb der Tröpfchen aber Kettenübertragung

zum Monomer dominiert. Dabei entsteht ein kleines Radikal, welches leicht aus dem Tröpfchen wandern kann.<sup>[37, 38]</sup>

### **Molekulare Parameter**

Die entstandenen Mikrolatexteilchen sind über Monate stabil, sie sind monodispers und kugelförmig, wie aus zahlreichen Literaturstellen zu entnehmen ist.<sup>[25, 26, 37, 40]</sup> QLS-Messungen zu Folge liegt eine enge Größenverteilung vor und die Dispersionsindizes liegen bei Werten zwischen 1 und 4.<sup>[26, 37, 40]</sup>

Die Molmasse und die Partikelgröße steigen mit höher werdendem Monomergehalt. Die Mikroemulsionspolymerisation von MMA führt zu kleineren Latexpartikeln als bei unpolaren Monomeren. Die relativ polaren MMA-Moleküle agieren als Coemulgator in der Grenzschicht, da sie die elektrostatische Abstoßung der geladenen Kopfgruppen des Emulgators reduzieren und somit kleinere Mikroemulsionsströpfchen gebildet werden.<sup>[29, 41]</sup> *n*-BA fungiert aus gleichen Gründen als Coemulgator.<sup>[42]</sup>

Um Polymerblends mittels Mikroemulsionspolymerisation herzustellen, muß das System sorgfältig ausgewählt werden. Aufgrund der Vorgabe der Monomere bzw. Polymere, die eingesetzt werden sollen, muß durch die Wahl des Emulgators die notwendige Stabilität der Mikroemulsion gewährleistet werden. Um nicht mehr Komponenten als nötig in das entstehende Blend einzubringen, sollte auf den Einsatz von Coemulgatoren verzichtet werden (MMA wirkt bereits als Coemulgator). Außerdem sollte die Emulgatorkonzentration so gering wie möglich gehalten werden, um eine größtmögliche Reinheit des Produktes zu erzielen.

### **Emulgator**

Die Natur des Emulgators und die Oberflächenaktivität des Monomers spielen eine bedeutende Rolle im Polymerisationsprozeß von Mikroemulsionen.<sup>[42]</sup> Bei anionischen Emulgatoren, wie Natriumlaurylsulfat (SDS), muß ein Coemulgator, wie *n*-Pentanol, zugegeben werden, um die Mikroemulsion zu stabilisieren. Kationische Emulgatoren benötigen keinen Coemulgator.<sup>[43]</sup>



Die Konzentration des Emulgators liegt immer oberhalb der kritischen Micell-Konzentration (CMC), so daß spontan Micellen gebildet werden. Aufgrund der Anwesenheit eines ionischen Emulgators befinden sich polare und ionische Reaktanden, die frei im Wasser gelöst vorliegen, durch elektrostatische oder dipolare Wechselwirkungen in der Nähe der Micelloberfläche.

Die Wahl des Emulgators hängt zudem von den unterschiedlichen Löslichkeiten der Monomere in der wäßrigen Phase ab. Emulgatoren mit einem erhöhten Hydrophilie-Lipophilie Gleichgewicht (HLB) können o/w-Emulsionen und Mikroemulsionen sehr gut stabilisieren. PS-Latices erhalten die optimale Stabilität bei Verwendung von Emulgatoren mit einer HLB von 13 bis 16. Dagegen sind Emulgatoren mit einer HLB von 12.1 bis 13.1 optimal für PMMA-Latices. Man ist jedoch nicht in der Lage die HLB Werte für Octadecyltrimethylammoniumchlorid (OTAC) und Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB) zu erhalten; somit wird aufgrund der geringeren hydrophoben Kettenlänge des TTAB auch eine höhere HLB vorhergesagt. Daraus folgt der Einsatz des TTAB für die Styrolpolymerisation und umgekehrt der von OTAC für die MMA-Polymerisation.<sup>[44]</sup> Die HLB, die für die Bildung einer Mikroemulsion erforderlich ist, hängt also sowohl von der Struktur des Emulgators wie von der des Monomers ab.<sup>[42]</sup> Wie bereits erläutert benötigen einige Emulgatoren einen Coemulgator, um sich in der wäßrigen Phase anordnen und Öldomänen einer Mikroemulsion bilden zu können. Coemulgatoren verteilen sich in der Grenzfläche, schirmen die repulsiven Wechselwirkungen der Emulgatorkopfgruppen ab und erhöhen die Aggregation der Emulgatormoleküle.<sup>[42]</sup> Da einige Monomere, auch MMA und *n*-BA, als Coemulgator fungieren können (siehe Kapitel 2), ist es nicht notwendig, eine weitere Komponente in das System einzubringen.

Um Polymerblends mittels Mikroemulsionspolymerisationen herzustellen, muß die Homopolymerisation von MMA verstanden sein. Dazu müssen Zeit-Umsatz-Verläufe aufgenommen werden, die Aufschluß über die Reaktionsgeschwindigkeit und die Endumsätze geben. Die Höhe des Endumsatzes ist für die spätere Qualität des Blends von großer Bedeutung, da eventuell nicht umgesetzte Mengen an MMA das vorliegende *Pn*BA quellen und die notwendige Stabilität des Blends nicht erreicht werden kann. Im folgenden wurde zunächst ein geeigneter Emulgator gewählt.

Zur Auswahl standen zwei häufig in der Literatur verwendete kationische Tenside, zum einen Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) und zum anderen OTAC. Einige Vorversuche ergaben, daß die Verwendung des im Vergleich zum DTAB preiswerteren Emulgators OTAC zu den gleichen Ergebnissen führte. Weder die Molmasse, noch der Dispersionsindex unterschieden sich signifikant. Ein vollständiger Umsatz in kurzer Zeit wurde bei beiden erlangt, wie Tabelle 3-1 zeigt. Der Durchmesser der Polymerpartikel lag bei dem OTAC sogar etwas unterhalb dem der DTAB-Partikel. Die Beschreibung der Versuche und der dilatometrischen Messungen erfolgt im nächsten Kapitel. Hier soll zunächst nur auf die Wahl der Mittel hingewiesen werden.

**Tabelle 3-1:** Vergleich der beiden kationischen Emulgatoren für die Polymerisation von MMA <sup>a</sup>.

Emulgator	$M_w$ g mol <sup>-1</sup>	$M_n$ g mol <sup>-1</sup>	$M_n/M_w$	$t(U_{100})^b$ min	Durchmesser <sup>a</sup> nm
DTAB	$1.30 \cdot 10^6$	$6.94 \cdot 10^5$	1.88	35	88
OTAC	$1.39 \cdot 10^6$	$1.11 \cdot 10^5$	1.26	32	48

Reaktionsbedingungen: 87,4 wt-% Wasser, 6,6 wt-% Emulgator, 6 wt-% MMA, 1 wt-% APS bei 60 °C im Dilatometer.<sup>[37]</sup> <sup>a</sup> Nach der Polymerisation aus DLS-Messungen erhalten. <sup>b</sup> Reaktionszeit, nach der ein vollständiger Umsatz erreicht war.

## Initiator

Da sowohl Molmasse, als auch die Partikelgröße nur wenig vom Initiator typ abhängig sind und bei beiden das gleiche Polymer entsteht (siehe Kapitel 2.3.2), hat die Wahl des Initiators praktische Gründe. Für die Aufnahme des Zeit-Umsatz-Verlaufs im Dilatometer und im Kalorimeter hat der wasserlösliche Initiator Ammoniumperoxodisulfat (APS) entscheidende Vorteile. Denn es wurden Dilatometer-Versuche mit 2,2-Azobisisobutyronitril (AIBN) durchgeführt. Das AIBN wurde dabei zuvor zu der Mikroemulsion gegeben, damit es in die Micellen gelangen konnte. Wurde die Lösung in das bereits auf 60 °C vorgeheizte Dilatometer überführt, so dehnte sich die Lösung durch die Erwärmung aus; gleichzeitig erfolgte die mit der startenden Polymerisation verbundene Kontraktion der Mikroemulsion. Die Überlagerung beider Effekte verhinderte die Meßwertaufnahme der ersten 5 bis 10 Minuten. Die Versuche wurden mit APS wiederholt. Die Mikroemulsion wurde im Dilatometer aufheizt und dann der in Wasser gelöste Initiator zugegeben. Auf diesem Weg konnten auch die ersten Minuten der Polymerisation gut erfaßt werden. Auch für die kalo-

rimetrischen Versuche wurde aufgrund der langen Kalibrierungszeit ein wasserlöslicher Initiator vorgezogen.

Die Kombination des kationischen Emulgators OTAC mit dem wasserlöslichen Initiator APS brachte in den Vorversuchen stabile Mikroemulsionen und Polymere mit hohen Molmassen, engen Verteilungen, hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und Endumsätzen hervor. Diese Kombination wurde bei allen folgenden Versuch nicht mehr verändert.

## 4 Entwicklung eines in-situ Mikroemulsionspolymerisationsverfahrens

Um Polymerblends durch eine in-situ Mikroemulsionspolymerisation mit guter Qualität zu erhalten, muß zunächst die Homopolymerisation des MMA untersucht werden. Von besonderer großer Bedeutung ist dabei wie schon beschrieben die Höhe des Endumsatzes. Sollte kein vollständiger Umsatz erreicht werden, verbleibt nicht umgesetztes MMA im Produkt. Im Fall der MMA Homopolymerisation quillt das PMMA auf und erreicht nicht die erwünschte Härte. Außerdem kann das restliche MMA auch bei hohen Temperaturen kaum aus dem Produkt entfernt werden. Die Auswirkungen von verbleibendem MMA in einem Polymerblend würden ähnliche Probleme mit sich bringen. Die gewünschte Stabilität des Blends könnte nicht erreicht werden; das PnBA und das PMMA wären durch das verbleibende MMA aufgequollen und das PnBA könnte nicht an der PMMA-Phase haften. Im folgenden Abschnitt wird die Homopolymerisation des MMA genauer beschrieben.

### 4.1 Homopolymerisation von MMA

Die Literatur weist verschiedene Vorschriften für Mikroemulsionspolymerisationen auf, in denen die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Komponenten stark differieren. Da die Konzentration des Emulgators so gering wie möglich sein und die Mikroemulsion nur drei Komponenten beinhalten sollte, wurde ein von RODRIGUEZ-GUADARRAMA verwendetes System gewählt, in dem das Emulgator/Monomer Verhältnis  $S = 1.1$  beträgt.<sup>[37]</sup> Bei Verhältnissen unterhalb von  $S = 1.1$  kann die Stabilität nur noch durch die Zugabe eines Coemulgators erzielt werden. Die Herstellung von PMMA mittels Mikroemulsionspolymerisation wurde wie folgt durchgeführt. Tabelle 4-1 zeigt einen Ansatz einer 100 mL Mikroemulsion für die Polymerisation von MMA. Alle Mikroemulsionen in der vorliegenden Arbeit wurden entsprechend dieser Zusammensetzung (wt-% Angaben) hergestellt.

**Tabelle 4-1:** Ansatz für 100 mL Mikroemulsion.<sup>[37]</sup>

Komponente	Masse g	Masse wt-%	Stoffmenge mol
OTAC	6.60	6.60	0.019
RO-Wasser*	87.40	87.40	-
MMA	6.00	6.00	0.06
APS <sup>a</sup>	0.06	0.06	$2.63 \cdot 10^{-4}$

<sup>a</sup> 1 wt-% bezogen auf das Monomer.

Die Polymerisation von MMA wurde bei 60 °C in einem 250-mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Magnetrührkern und Gaseinleitungsrohr ausgeführt. Zunächst wurde der Emulgator OTAC in dem entgasten RO-Wasser durch Erwärmen auf 50 °C gelöst. Nach dem Abkühlen wurde das Monomer zugegeben und über Nacht gerührt, so daß sich ein Gleichgewicht einstellen konnte. Das Reaktionsgemisch wurde auf 60 °C unter einem permanenten leichten Argonstrom erhitzt, der in Wasser gelöste Initiator zugegeben und die Reaktion gestartet. Mit dem Fortschreiten der Reaktion trat eine Trübung auf und am Ende der Reaktion wurde eine bläulich bis opake Lösung erhalten. Nach dem Abkühlen wurde das Polymer in der dreifachen Menge technischem Methanol aus der Emulsion ausgefällt, über einen Büchnertrichter mit Schwarzbandfilter im Wasserstrahlvakuum abgenutscht, mit Wasser und Methanol gewaschen, um den Emulgator zu entfernen und bei 120 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Um die Zeit-Umsatz-Verläufe der MMA Homopolymerisation zu erhalten und um daraus Rückschlüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit ziehen zu können, wurden dilatometrische und kalorimetrische Messungen durchgeführt.

### Dilatometrische Messungen

Die Polymerisation eines flüssigen Monomers ist mit einer Volumenkontraktion verbunden, die linear proportional zum Umsatz ist und in einem Dilatometer gemessen wird. Di-

---

\* Aus der institutseigenen Revers-Osmose-Anlage, die VE-Wasser von möglichen Feinstschwebstoffen befreit.

latometer besitzen ein festgelegtes Volumen, wobei die Reaktionslösung in einem zylindrischen Reaktionsraum mit einem Magnetrührkern durchmischt wird. Am oberen Ende des Reaktionsraumes befindet sich ein Kapillarrohr mit einer Skalierung, dessen Ablesegenauigkeit 0.01 mL beträgt. Dilatometer sind mit einem Temperiermantel umgeben, welche durch einen Thermostaten beheizt werden. Da bei der Dilatometrie die Volumenkontraktion in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt wird, kann auf einfachem und schnellem Weg ein Zeit-Umsatz-Verlauf der Polymerisation aufgenommen werden.

Die Mikroemulsion (101.7 mL) wurde unter Druck mit Hilfe eines Polyethylenschlauches in ein Dilatometer mit einem Volumen von 102 mL überführt. Nach 10 minütigem Rühren bei 60 °C wurde die Initiatorlösung mit einer Spritze in den Reaktionsraum gegeben. Die Kontraktion der Polymerlösung wurde in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Die Umsatzermittlung erfolgte nach Gleichung 10:

$$Umsatz = \frac{100\% \Delta Vol}{K Vol} \quad \text{mit } K = \frac{\frac{1}{\rho_M} - \frac{1}{\rho_P}}{\frac{1}{\rho_M}} \quad (10)$$

Mit:  $\Delta Vol$  = gemessene Volumenkontraktion

$Vol$  = Anfangsvolumen des Monomers ( $c_{MMA} = 0.6 \text{ mol L}^{-1}$ )

$\rho_M$  = Dichte des Monomers ( $\rho_{MMA} = 0.944 \text{ g cm}^{-3}$ )

$\rho_P$  = Dichte des Polymers in Lösung ( $\rho_{PMMA} = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$ )

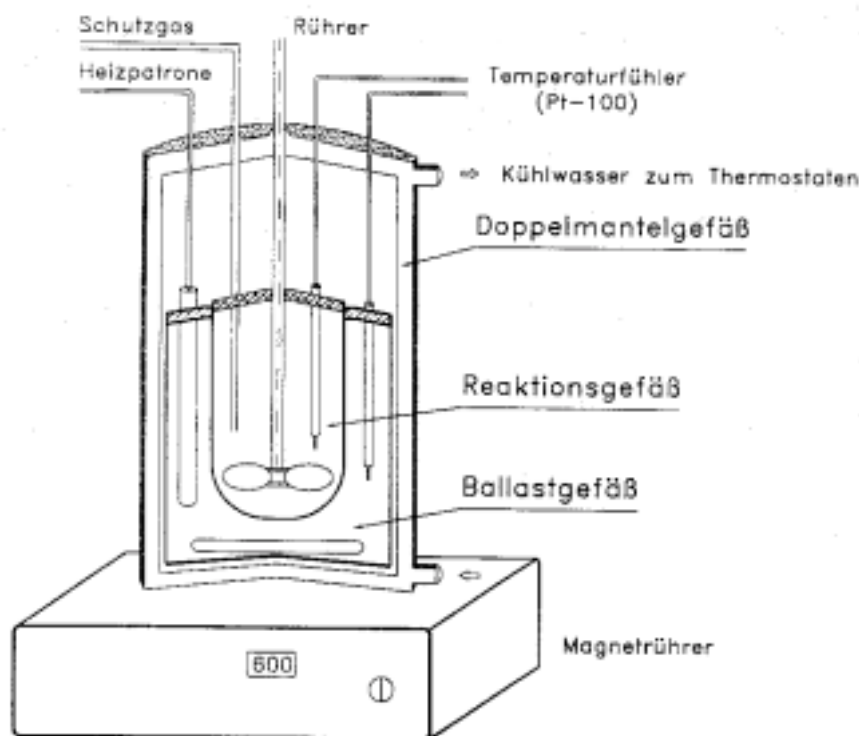
Die erzielten Ergebnisse (Abbildung 4-2 und Tabelle 9-4) zeigten sehr gute Übereinstimmungen mit den Literaturdaten.<sup>[44]</sup> Dennoch sollte eine zweite Methode, die Kalorimetrie, herangezogen werden, um die Ergebnisse zu verifizieren.

## Kalorimetrische Messungen

Da Polymerisationen exotherme Reaktionen sind, können deren Zeit-Umsatz-Verläufe mit Hilfe der Kalorimetrie verfolgt werden. Bei der Kalorimetrie wird zwischen adiabatisch, isotherm und isoperibol betriebenen Geräten unterschieden, wobei in dieser Untersuchung ein quantitativ betriebenes Isoperibolkalorimeter, welches an der Universität Gesamthoch-

schule Paderborn von MORITZ und STOCKHAUSEN entwickelt wurde, Verwendung fand (Abbildung 4-1).<sup>[45]</sup>

Das Gerät besteht aus einem Doppelmantelgefäß, welches eine konstante Umgebungstemperatur gewährleistet, einem mit Wasser gefüllten Ballastgefäß, in dem ein Magnetrührkern für gute Durchmischung sorgt und dem eigentlichen Reaktionsgefäß. Das isoperibole Kalorimeter arbeitet nach dem Prinzip eines passiven Wärmeflußkalorimeters; das bedeutet, daß kein Eingriff durch eine Regelung in die Wärmeaustauschvorgänge erfolgt. Die im Reaktionsgefäß frei werdende Wärme fließt über das Ballastgefäß an den Wärmeträger im Doppelmantelgefäß ab. Im Gegensatz zu aktiven Wärmeflußkalorimetern wird hierbei der Wärmefluß nicht durch Anpassung der Umgebungstemperatur geregelt, die Temperatur im Doppelmantelgefäß wird durch einen angeschlossenen Thermostaten konstant gehalten.



**Abbildung 4-1:** Schematische Darstellung des verwendeten isoperibolen Kalorimeters.

Die Wärmedurchgangswiderstände und die Wärmekapazität des Ballastgefäßes sind so dimensioniert, daß der Temperaturanstieg im Reaktionsgefäß auf wenige Kelvin beschränkt ist, so daß annähernd quasi-isotherme Verhältnisse im Kalorimeter erreicht wer-

den. Neben den Temperaturen im Reaktions- und Ballastgefäß werden Strom und Spannung der Kalibrierheizung gemessen und von einem angeschlossenen Computer angezeigt, gespeichert und ausgewertet. Die bei der Reaktion frei werdende Wärmemenge  $Q_{\text{chem}}$  und der Wärmestrom  $\dot{Q}_{\text{chem}}$  können permanent bestimmt werden, hierbei ist der gemessene Wärmestrom direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  (Gl. 11).

$$\dot{Q}_{\text{chem}} = V_{\text{R}} r (-\Delta H_{\text{R}}) = n_0 (-\Delta H_{\text{R}}) \frac{dX}{dt}. \quad (11)$$

Der Zusammenhang zwischen dem chemischen Wärmestrom  $\dot{Q}_{\text{chem}}$  und dem sogenannten thermischen Umsatz  $X$  ist gegeben durch:

$$X = \frac{\int_0^t \dot{Q}_{\text{chem}} dt}{Q_{\text{chem,gesamt}}} = \frac{\int_0^t \dot{Q}_{\text{chem}} dt}{n_0 (-\Delta H_{\text{R}})}, \quad (12)$$

wobei der Term im Nenner mit der frei gewordenen Wärmemenge gleichzusetzen ist,  $\Delta H^\ddagger$  entspricht der molaren Enthalpie der Polymerisation,  $n_0$  der Stoffmenge des zu polymerisierenden Monomers.<sup>[45]</sup>

Das Reaktionsgefäß des eingesetzten isoperibolen Kalorimeters faßt maximal 500 mL, wurde aber nur mit 400 mL gefüllt, so daß beim Rühren die Trombe nicht an den Deckel stieß, und somit keine Wärme über den Deckel abgeführt wurde. Die Betriebstemperatur sollte unter 100 °C gehalten werden, da das Ballastgefäß und der Thermostat mit Wasser gefüllt waren. Nach dem Befüllen des Reaktors erfolgte die Kalibrierung. Dieser Programmteil bestimmt die wirksame Gesamtwärmekapazität des Kalorimeters. Während der Kalibrierung durften keine Veränderungen am System vorgenommen werden. Nach Beendigung der Kalibrierung konnte die Initiatorlösung zugeführt werden und somit die Reaktion gestartet werden. Alle Einstellungen und Mengenangaben für die Kalorimeter-

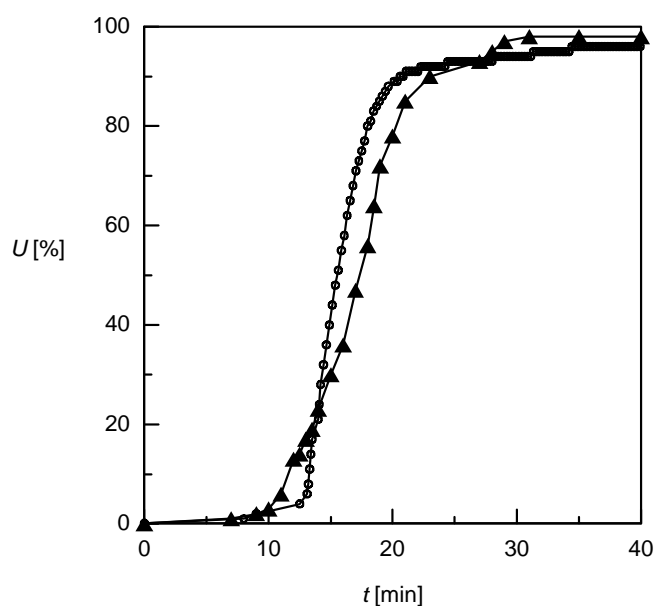
---

<sup>†</sup> Die Werte befinden sich im Anhang in Tabelle 9-1.



versuche befinden sich im Anhang in Tabelle 9-2 und 9-3. Im folgenden werden die Ergebnisse der kalorimetrischen und dilatometrischen Messungen aufgeführt.

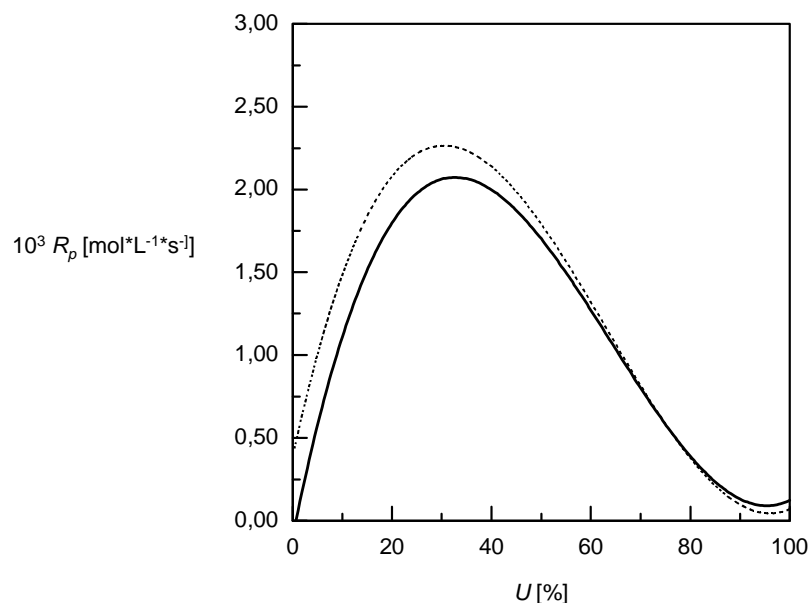
Abbildung 4-2 zeigt eine gute Übereinstimmung der kalorimetrisch und dilatometrisch gemessenen Kurven. Bei beiden ist nach ca. 33 min ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht. Aus der Differenzierung der dilatometrisch erhaltenen Zeit-Umsatz-Kurve ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der kalorimetrischen Messung wird diese direkt durch Umrechnung des Wärmestroms erhalten.



**Abbildung 4-2:** Dilatometrisch und kalorimetrisch aufgenommene Zeit-Umsatz-Verläufe der MMA Mikroemulsionspolymerisation bei 60 °C. •  $U_{\text{kal}}$ , ▲  $U_{\text{dil}}^{\dagger}$ .

Die Maxima der in Abbildung 4-3 gezeigten Polymerisationsgeschwindigkeit-Umsatz-Kurven liegen bei ca. 30 % Umsatz, wobei die Kurven selbst nur zwei Intervalle aufweisen, im Gegensatz zur Emulsionspolymerisation, bei der zwischen den beiden Intervallen ein Bereich konstanter Reaktionsgeschwindigkeit liegt. Während dieser Zeit erfolgt die Polymerisation durch Diffusion des Monomers aus den Monomertröpfchen in die Micellen hinein. Dieses Intervall erscheint bei den Mikroemulsionspolymerisationen jedoch nicht.

<sup>†</sup> Die Werte befinden sich im Anhang in Tabelle 9-4.



**Abbildung 4-3:** Reaktionsgeschwindigkeits-Umsatz-Verläufe der MMA Mikroemulsionspolymerisation aus Abb. 4-2. ....  $U_{\text{kal}}$ , —  $U_{\text{dil}}$ .

Das erste Intervall ist auf das Wachsen der Anzahl an Polymerisationsorten mit fortschreitender Reaktion zurückzuführen, woraus ein Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit (Keimbildungsperiode) resultiert. Im zweiten Abschnitt sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit aufgrund der begrenzten Monomerkonzentration in den monomergequollenen Polymerpartikeln. Ähnliche Verläufe von Polymerisationsgeschwindigkeiten sind in zahlreichen Literaturstellen zu finden.<sup>[24, 36, 44, 46]</sup>

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen haben gezeigt, daß bereits nach wenigen Minuten ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht wurde. Diese Tatsache ist besonders wichtig für die spätere Herstellung der Polymerblends. Zum einen ist bekannt wann die Polymerisation abgeschlossen ist und zum anderen verbleiben, wenn überhaupt, nur sehr geringe Mengen an MMA im PMMA bzw. im späteren Blend. Ein Qualitätsverlust durch nicht umgesetztes Monomer kann daher ausgeschlossen werden.

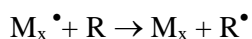
Mikroemulsionspolymerisationen bringen Polymere mit hohem Molmassen hervor. Dennoch sind solche extremen Polymerisationsgrade nicht immer erwünscht. Aus diesem Grund wurde die folgende Versuchsreihe durchgeführt, die die Abhängigkeit der mittleren

Molmasse des Polymers von der Konzentration einer zugegebenen Reglerkonzentration verdeutlichen soll. Als Vorlage diente dabei ein PMMA aus einer früheren Arbeit mit einer mittleren Molmasse von  $(M_n) 5 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ .<sup>[4]</sup>

### Einstellung der Molmasse<sup>§</sup>

Durch Mikroemulsionspolymerisationen können Polymethylmethacrylate mit Molmassen von bis zu  $2.5 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$  mit Dispersionsindizes zwischen 1 und 2 hergestellt werden. Eine untere Grenze für den späteren Einsatz von PMMA in Polymerblends stellt die kritische Verschlaufungsmolmasse dar, welche bei  $2.8 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$  liegt.<sup>[8]</sup> Wird diese Grenze unterschritten, findet keine Kettenverknäulung statt, die für die mechanische Festigkeit verantwortlich ist. Oberhalb dieser Grenze verändern sich die mechanischen Eigenschaften nicht mehr signifikant, lediglich die Viskosität wird erhöht.

Es muß folglich eine Möglichkeit geschaffen werden, die mittlere Molmasse des in der Mikroemulsion gebildeten PMMA zu steuern. Bei radikalischen Polymerisationen kann dieses durch die Zugabe eines Reglers erfolgen. Diese setzen grundsätzlich nur den Polymerisationsgrad herab, nicht aber die Polymerisationsgeschwindigkeit. Dadurch wird ein normaler Kettenabbruch wie Disproportionierung oder Rekombination fast vollständig ausgeschaltet und durch einen Übertragungsmechanismus ersetzt:



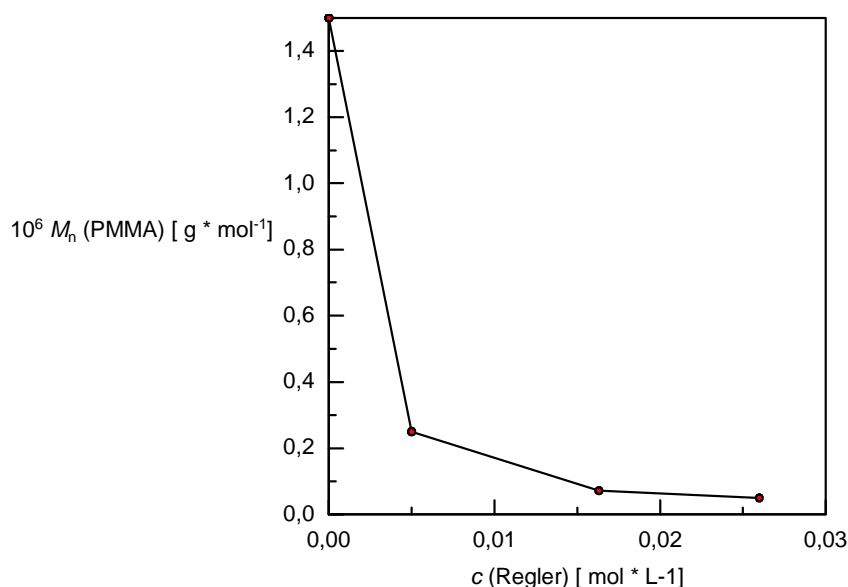
Die wachsende Kette  $M_x^\bullet$  reagiert mit dem Regler und führt zum Kettenabbruch ( $M_x$ ), wobei ein neues Radikal aus dem Reglermolekül entsteht, welches wiederum eine neue Kette startet. Diese wächst mit derselben Wachstumsgeschwindigkeit wie das ursprüngliche Polymerradikal, so daß der Gesamtumsatz in der Zeiteinheit nicht beeinflußt wird; lediglich der Polymerisationsgrad wird reduziert.<sup>[13]</sup>

---

<sup>§</sup> Alle Molmassen und deren Verteilung wurden mittels GPC mit PMMA-Kalibrierung gemessen.

Um die Abhängigkeit der Molmasse des PMMA von der Reglerkonzentration zu untersuchen, wurde die nachfolgende Versuchsreihe durchgeführt.<sup>[4,19]</sup> Anhand der Ergebnisse kann anschließend eine gewünschte Molmasse des PMMA eingestellt werden.

Als Regler wurde *n*-Dodecylmercaptan eingesetzt, welches in MMA gelöst wurde bevor es zur wäßrigen Phase gegeben und polymerisiert wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-4 dargestellt, die dazu gehörende Tabelle 9-5 befindet sich im Anhang.



**Abbildung 4-4:** Abhängigkeit der mittleren PMMA Molmasse von der *n*-Dodecylmercaptankonzentration.<sup>\*\*</sup>

Die Molmasse hängt, wie erwartet, von der Reglerkonzentration ab. Für alle folgenden Versuche wurde die Molmasse des PMMA auf  $M_n = 7 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$  eingestellt, dazu wurden 0.4 wt-% (0.0163 mol L<sup>-1</sup>) Regler benötigt.

Bei allen Versuchen wurde der Emulgator durch mindestens zehn Waschvorgänge mit deionisiertem Wasser und einem Methanol/Wasser Gemisch aus dem Produkt entfernt und anschließend <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch untersucht, um den Restemulgatorgehalt zu bestimmen. Dazu mußten die Integralhöhen des Peaks der Methoxygruppe des PMMA mit

<sup>\*\*</sup> Es wurden die in Tabelle 4-1 aufgeführten Ansätze verwendet.

dem der Methylgruppen des OTAC verglichen werden. Die chemische Verschiebung der Methoxygruppe befindet sich bei 3.56 - 3.72 ppm ( $-\text{OCH}_3$ ) und die der drei Methylgruppen des OTAC bei ca. 3.4 ppm. Aus dem Verhältnis der Integralhöhen ergab sich ein Restgehalt an OTAC von 1 wt-%.

Aus den Vorversuchen wurde ersichtlich, daß die Mikroemulsionspolymerisation von MMA problemlos durchführbar ist und auch die Ergebnisse weisen auf eine gute Basis für die in-situ Herstellung von Polymerblends hin. Es verbleiben kaum Reste des Monomers im Polymer, die Reaktionsgeschwindigkeit ist hoch und die mittlere Molmasse kann durch die Zugabe eines Reglers eingestellt werden. Um ein Polymerblend zu erhalten, muß lediglich das PnBA zuvor in MMA gelöst und zur wäßrigen Phase gegeben werden. Diese Methode wurde schon von STRUNK-WESTERMANN verwendet und beschrieben.<sup>[4]</sup>

## 4.2 Einstufige in-situ Blendherstellung

Für die einstufige in-situ Herstellung der Blends wurden die in Tabelle 4-1 beschriebenen Zusammensetzungen verwendet. Der Gesamtmonomergehalt von 6 wt-% blieb bestehen, darin waren jedoch 95 Gewichtsanteile MMA und 5 Gewichtsanteile des industriell hergestellte PnBA (Acronal 4F der BASF AG,  $M_n = 6 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ) enthalten. Zunächst wurde die entsprechende Menge des PnBA in MMA gelöst und anschließend die benötigte Menge an Regler ( $0.0163 \text{ mol L}^{-1}$ ) zugegeben. Diese Ölphase wurde zur wäßrigen Phase (Wasser und Emulgator) gegeben und über Nacht gerührt. Nach dem Einstellen eines Gleichgewichtes sollte sich eine klare bis leicht trübe Mikroemulsion bilden. Die Trübheit wäre mit der Anwesenheit eines Polymers, 5 wt-% PnBA, zu begründen. Die Lösung war trüb und am Boden des Reaktionsgefäßes befand sich ein weißer Niederschlag, der sich auch durch Rühren und leichtes Erwärmen nicht auflöste. Die Polymerisation wurde wie in Kapitel 4.1 beschrieben durchgeführt, d.h. auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt, der in Wasser gelöste Initiator zugegeben und polymerisiert, das Polymer wurde analog zum PMMA isoliert, gewaschen und getrocknet.

$^1\text{H}$ -NMR spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß es sich bei dem gewonnenen Polymer um reines PMMA handelte. Der spezifische Peak der Methylenprotonen des *PnBA* bei ca. 4 ppm fehlte; das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Niederschlags zeigte dagegen deutlich diesen Peak. Offensichtlich gelangt bei der Vermischung der Ölphase mit der wäßrigen Phase nur das MMA in die Micellen. Folglich konnte keine Lösung von *PnBA* in MMA in den Micellen erzeugt werden und somit entstand kein Polymerblend bei der Polymerisation, sondern PMMA. Da das Aussehen der Mikroemulsion nach Zugabe der Ölphase, abgesehen von dem leichten Niederschlag am Boden, sich nicht von dem einer anderen Mikroemulsion unterschied (klare bis leicht trübe Lösung), kann davon ausgegangen werden, daß das PMMA in den Micellen gebildet wurde und nicht in der wäßrigen Phase.

Das Ziel war es jedoch ein Polymerblend herzustellen. Um sicher zu gehen, daß das oben beschriebene einstufige Verfahren nicht geeignet ist um Blends durch Mikroemulsionspolymerisation herzustellen, wurden weitere Untersuchungen an dem System durchgeführt. Dabei stellte sich zunächst die Frage, ob die großen *PnBA* Makromoleküle generell nicht in die Micellen gelangen können oder ob der Gehalt von fünf Gewichtsprozent bereits zu hoch war. Dazu wurden Mikroemulsionen mit 1 bis 4 wt-% *PnBA* in der Ölphase angesetzt und polymerisiert. Bereits bei einem Prozent trat bei der unpolymerisierten Mikroemulsion eine Trübung auf und es konnte kein *PnBA* im Produkt nachgewiesen werden. Offenbar können selbst geringe Mengen *PnBA* auf diese Weise nicht in das Innere der Micellen gelangen. Fraglich ist, ob dieser Umstand tatsächlich durch die Größe der *PnBA* Makromoleküle entsteht oder ob das gewählte Mikroemulsionssystem lediglich für die Herstellung von Homopolymeren geeignet ist, welches durch die Zugabe eines Polymers destabilisiert wird. Um dies zu prüfen, wurden zuerst Versuche mit *PnBA* geringerer Molmasse ( $4 \cdot 10^4$  und  $2 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ) durchgeführt. Diese *PnBA* Moleküle erreichten auch nicht das Innere der Micellen und fielen aus. Im Anschluß daran sollte untersucht werden, ob die Mikroemulsion nicht stabil genug ist, um eine Blendherstellung ermöglichen zu können. Dazu wurden Versuche mit anderen Emulgatoren bzw. Emulgatorgemischen durchgeführt, die unter Umständen in der Lage sind die Mikroemulsion besser zu stabilisieren als das verwendete OTAC. Zunächst wurde ein anderer kationischer Emulgator (DTAB) und in einem weiteren Versuch ein anionischer Emulgator (SDS) eingesetzt, beide brachten jedoch nicht den erwünschten Erfolg; es bildete sich ein Bodensatz aus *PnBA*.

ANTONIETTI hatte unterschiedliche Emulgatorsysteme untersucht, darunter Gemische aus ähnlichen Emulgatoren, aus Emulgatoren unterschiedlicher Ladung oder funktionalisierte Comonomere. Die Zugabe eines anionischen Emulgators, wie SDS, in Verbindung mit einem kationischen, wie CTMA, erwies sich dabei als effizient, denn dieses Gemisch konnte die Eigenschaften der Mikropartikel über einen weiten Bereich der Zusammensetzung stabilisieren.<sup>[30]</sup> In Anlehnung an diese Untersuchung wurden zur Herstellung von Mikroemulsionen Gemische aus OTAC und SDS<sup>††</sup> eingesetzt; nach der MMA Polymerisation befand sich jedoch ebenso ein Niederschlag am Reaktionsgefäßboden und es konnte kein PnBA im Produkt nachgewiesen werden.

Dem nächsten Schritt lag die Tatsache zugrunde, daß Mikroemulsionen durch kontinuierliche Emulgatorkonzentrationserhöhung aus einer Emulsion entstehen können.<sup>[24]</sup> Ausgehend von einer Emulsion, in die ein Vibroschwinger eintauchte, sollte diese durch Emulgatorzugabe in eine Mikroemulsion überführt werden. Dazu wurde die in Tabelle 4-2 angegebene Zusammensetzung als Vorlage in ein Becherglas gefüllt, darüber befand sich ein Tropftrichter mit der restlichen Emulgatorlösung. Der Vibroschwinger tauchte in das Becherglas mit der Emulsion und nach dem Einschalten wurde die Emulgatorlösung langsam zugetropft. Der Vibroschwinger sollte helfen, die Scherkräfte zu erhöhen, damit die Micellen sich öffnen und schließen können und dabei das PnBA aufnehmen, und die Tropfengröße zu verringern, um am Ende eine stabile Mikroemulsion zu erhalten.

**Tabelle 4-2:** Zusammensetzungen des gesamtem Ansatzes der Mikroemulsion, der Vorlage und der Emulgatorlösung für den Versuch aus einer Emulsion mit einem Vibroschwinger eine Mikroemulsion zu erzeugen.

	Gesamtansatz	Vorlage	Emulgatorlösung
	g	g	g
PnBA (Acronal 4F)	0.3	0.3	
MMA	5.7	5.7	
OTAC	6.6	0.02	6.58
RO-Wasser	87.4	18	69.4

<sup>††</sup> Im Gewichtsverhältnis OTAC/SDS: 90/10, 80/20, 70/30.

Auch bei diesem Versuch konnte kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden. Wie zuvor hatte sich ein Bodensatz gebildet und es befanden sich Ablagerungen an der Glaswand.

In Anlehnung an die Herstellung von Miniemulsionen wurden nun Versuche unternommen durch ein Voremulgieren der Mikroemulsion mit einem Turbinenrührer und anschließender Feindispergierung mit einem Ultraschallgenerator die Micellen mit einem Gemisch aus *PnBA* und MMA zu füllen. Zur Voremulgierung wurde die Mikroemulsion in ein Glasgefäß mit Schraubdeckel gefüllt. Durch die zentrische Bohrung am Deckel wurde die Rührerwelle des Turbinenrührers geführt. Die Vordispergierung erfolgte für 10 min bei  $1200 \text{ U min}^{-1}$ . Anschließend wurde die Mikroemulsion zur Feindispergierung mit dem Ultraschallgenerator des Typs BRANSON SONIFIER CELL- DISRUPTOR MODELL B12 behandelt. Dazu wurde sie zuvor in ein geeignetes dickwandiges Reagenzglas mit einer Weite von 45 mm gefüllt. Die Durchmischung wurde durch eine Magnetrührscheibe mit einem Durchmesser von 40 mm gewährleistet. Die Arbeitsspitze des Ultraschallgerätes tauchte in das Beschallungsgefäß, dabei betrug die Beschallungszeit 10 min. Danach ähnelte die Mikroemulsion einer Miniemulsion, denn sie war milchig weiß und undurchsichtig. Nach der Polymerisation konnte NMR-spektroskopisch ebenfalls hier kein Blend nachgewiesen werden.

Eine Erklärung für das Scheitern einer einstufigen Blendherstellung durch in-situ Mikroemulsionspolymerisation könnte sein, daß Polymere, die sich von Beginn an in der Ölphase befinden, in der wäßrigen Phase separieren und nicht durch die dichte Emulgatorschicht in die Micellen gelangen, sondern in der wäßrigen Phase verbleiben. Bei der Zugabe der Ölphase in die wäßrige Phase, wird dem *PnBA* das Lösungsmittel MMA entzogen, weil das MMA aufgrund seiner geringen aber dennoch vorhandenen Wasserlöslichkeit durch die kontinuierliche Phase in die Micellen diffundieren kann. Die großen, steifen *PnBA*-Makromoleküle verbleiben in der wäßrigen Phase und fallen dort aus. Die dichte Emulgatorschicht verhindert das Eindringen der Makromoleküle in die Micellen.

In diesem Fall wirkt die Emulgatorschicht wie eine Membran, durch die das Makromolekül nicht permeieren kann. Die gleichgeladenen Micellen stoßen sich gegenseitig ab, wo-



durch ein Koaleszenz-Dekoaleszenzschritt erschwert wird. Es kann ebenfalls davon ausgegangen werden, daß ein Öffnen und Schließen der Micellen weder spontan noch auf erzwungenen dynamischen Wegen erfolgt. Um dies zu überprüfen, wurde der gleiche Versuch mit PMMA gemacht: die Mikroemulsion konnte nicht stabilisiert werden, das Polymer gelangte nicht in die Micellen und fiel aus.

Da alle Versuche ein Polymerblend durch Mikroemulsionspolymerisation in nur einem Schritt herzustellen fehlschlagen, wurde ein zweistufiges Verfahren entwickelt, welches im folgenden genauer beschrieben wird.

### 4.3 Zweistufige in-situ Blendherstellung

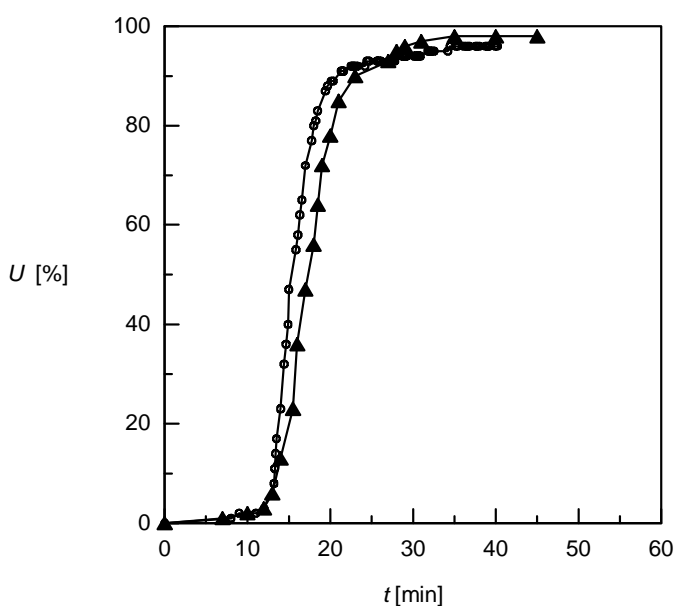
Da die großen  $PnBA$  Makromoleküle offensichtlich nicht in das Innere der Micellen gebracht werden können und auf diese Weise das Ziel der Blendherstellung nicht erreicht werden kann, mußte ein anderer Weg eingeschlagen werden. Bei diesem sollte in der ersten Stufe  $n$ -BA in die Micellen eingebracht und dort polymerisiert werden, um so die oben beschriebene unüberwindbare Barriere für die  $PnBA$  Moleküle zu umgehen und dann sollte in der zweiten Stufe das MMA zugegeben und ebenfalls polymerisiert werden. Allerdings mußte das in den Micellen gebildete  $PnBA$  genügend Zeit haben, um sich in dem MMA lösen zu können, bevor dieses polymerisiert wurde, da ansonsten nicht die erwünschte feine Verteilung der beiden Polymerphasen ineinander erfolgen konnte, sondern eher eine Kern-Schale Morphologie erzeugt wurde.

Zunächst wurde die Homopolymerisation des  $n$ -BA in Mikroemulsion untersucht. Um mögliche Copolymerisationsreaktionen in der zweiten Stufe mit MMA ausschließen zu können, war ein vollständiger Umsatz des  $n$ -BA unumgänglich.

### 4.3.1 Homopolymerisation von *n*-BA

Die Homopolymerisation von *n*-BA wurde analog der Beschreibung in Kapitel 4.1 durchgeführt. Es wurden ebenfalls dilatometrisch und kalorimetrisch Zeit-Umsatz-Kurven aufgenommen; dabei galten die gleichen Bedingungen wie für MMA.

Abbildung 4-5 und 4-6 zeigen die Zeit-Umsatz-Verläufe und die Reaktionsgeschwindigkeits-Umsatz-Verläufe im Dilatometer und im Kalorimeter.

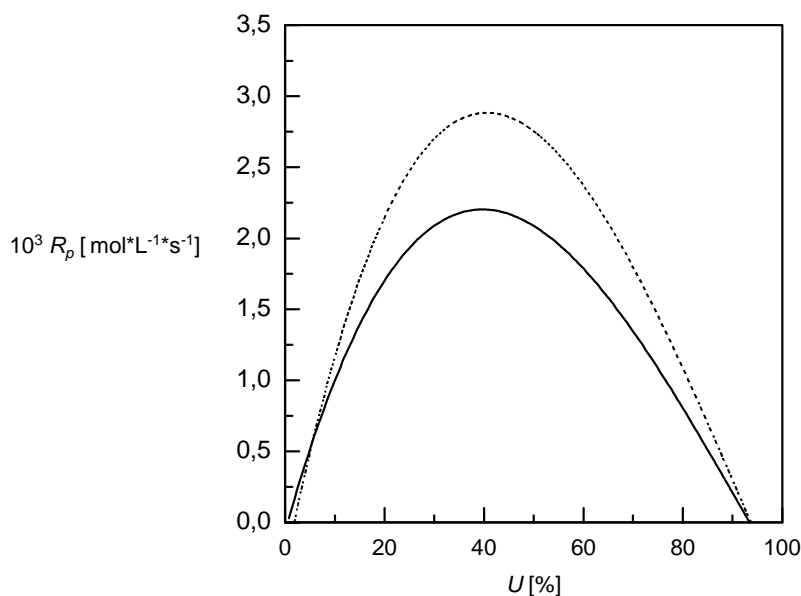


**Abbildung 4-5:** Dilatometrisch und kalorimetrisch aufgenommene Zeit-Umsatz-Verläufe der *n*-BA Mikroemulsionspolymerisation.  $\circ$   $U_{\text{kal}}$ ,  $\blacktriangle$   $U_{\text{di}}$ .<sup>††</sup>

Abbildung 4-5 zeigt eine gute Übereinstimmung der beiden Meßverfahren. Nach einer kurzen Inhibierungsperiode startete die Reaktion und endete nach ca. 30 min. Es wurden Umsätze von 98 % bei der Dilatometrie und 96 % bei der Kalorimetrie erreicht.

Wie aus Abbildung 4-6 ersichtlich, liegt die Kurve der kalorimetrisch gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb der Kurve der dilatometrisch ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit.

<sup>††</sup> Die dazugehörenden Werte befinden sich in Tabelle 9-6 im Anhang.



**Abbildung 4-6:** Reaktionsgeschwindigkeit-Umsatz-Verläufe der *n*-BA Mikroemulsionspolymerisation aus Abbildung 4-5. ....  $U_{\text{kal}}$ , —  $U_{\text{dil}}$ .

Bei sehr schnellen Reaktionen sind die dilatometrischen Ergebnisse mit erheblichen Fehlern verbunden, wie die starke Entwicklung von Gasbläschen, die an der Wand des Dilatometers anhafteten und nach oben aufstiegen. Solche Unregelmäßigkeiten traten bei der Kalorimetrie nicht auf; es handelt sich um ein geschlossenes System mit konstanten Bedingungen. Die Maxima der in Abbildung 4-6 gezeigten Polymerisationsgeschwindigkeit-Umsatz Kurven liegen bei ca. 40 % Umsatz und die Kurven selbst weisen die erwarteten zwei Intervalle auf.

Die in der Literatur vorhandenen Diagramme können nicht zum direkten Vergleich herangezogen werden, da andere Konzentrationsverhältnisse eingesetzt wurden. CAPEK und POTISK haben sich mit der Mikroemulsionspolymerisation von Butylacrylat beschäftigt, verwendeten aber als Emulgator das anionische SDS und ein makroskopisches Gewichtsverhältnis von Emulgator zu Monomer von 2.<sup>[25,36,42,47]</sup> Mit APS als Initiator wurden ebenfalls in wenigen Minuten nahezu vollständige Umsätze erreicht und auch die Polymerisationsgeschwindigkeits-Umsatz-Kurven zeigten keine grundsätzlichen Abweichungen zu den experimentell ermittelten Kurven in Abbildung 4-6; lediglich das Maximum lag hier bei etwa 30 %.

Die Isolierung der Produkte aus den Dilatometer- und Kalorimeterversuchen, die analog zum MMA erfolgen sollte, erwies sich als schwierig, da aufgrund von starken Verzweigungen im *PnBA* ein Mikrogel entstanden war.

Diese Tatsache steht im Einklang mit den Erfahrungen der Literatur, denn die radikalische Polymerisation von Acrylsäurederivaten führt oft zu unlöslichen und vernetzten Produkten, die durch Übertragungsreaktionen des am  $\alpha$ -Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatoms verursacht werden. Die Eigenschaften dieser Polymere können dadurch stark verändert werden. Anfangs können noch lösliche Polymerisate vorliegen, die zunehmend in kolloidlösliche Anteile übergehen. Bei dem Überschreiten eines bestimmten Vernetzungsgrades entsteht ein dreidimensionales unlösliches Netzwerk: ein Gel.<sup>[48]</sup>

Derartige Verzweigungen des *PnBA* sind für die anschließende Herstellung von Polymerblends nicht geeignet, da sich bei der MMA Zugabe das *PnBA* nicht darin löst, sondern lediglich aufquillt. Außerdem können sich bei der anschließenden MMA Polymerisation die einzelnen Molekülketten der Polymere aufgrund der Verzweigungen nicht verschlaufen, somit können keine kleinen *PnBA* Domänen in der PMMA-Matrix entstehen. Um diese Problematik zu umgehen, müssen die Verzweigungen bei der *n*-BA Polymerisation weitgehend unterdrückt werden. Dazu wird ebenso wie bei der MMA Homopolymerisation ein Regler zugegeben. Die folgende Versuchsreihe der *n*-BA Homopolymerisationen wurde auf verschiedene Reglerkonzentrationen und unterschiedliche Arten der Reglerzugabe ausgelegt, um die Auswirkungen auf die End Eigenschaften des Produktes zu untersuchen. Ausgehend von dem ursprünglich einzusetzenden industriell hergestellten *PnBA*, Acronal 4F der BASF AG ( $M_n = 6 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D = 4.8$ ) sollte ein *PnBA* mit ähnlichen Eigenschaften hergestellt werden.

## Untersuchung der Verzweigungen

Die *n*-BA-Polymerisationen wurden alle wie in Kapitel 4.1 für MMA beschrieben in einem 250-mL-Dreihalskolben bei 60 °C durchgeführt. Es gelten die in Tabelle 4.1 beschriebenen Mengenangaben für eine 100 ml Mikroemulsion. Tabelle 4-3 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche und die Ergebnisse aus den aufgenommen Gelpermeationschromatogrammen.

Zunächst wurde PnBA ohne Reglerzugabe (Versuch 1) hergestellt, mit einer mittleren Molmasse von  $2.10 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  und einem Dispersionsindex von 12. Im Versuch 2 wurde dieselbe Reglerkonzentration verwendet, wie bei allen MMA Homopolymerisationen ( $0.0163 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Es wurde damit für das PnBA eine mittlere Molmasse von  $2.02 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  und ein Dispersionsindex von 9.5 erreicht, im Vergleich zum PMMA, bei dem die mittlere Molmasse  $7 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$  betrug und der Dispersionsindex bei 1.5 lag (Tabelle 9-5 im Anhang). Dieses Ergebnis deutete darauf hin, daß bei der *n*-BA Homopolymerisation nicht dieselbe Abhängigkeit der mittleren Molmasse von der eingesetzten Reglerkonzentration bestand, wie zuvor beschrieben für die MMA Mikroemulsionspolymerisation. Der hohe Dispersionsindex und die Schwierigkeiten, die bei der Isolierung des Produktes auftraten, deuteten auf eine starke Verzweigung des Produktes hin und galten als Motivation für weitere Versuche.

Daß die Einstellung der Molmasse des Poly(*n*-butylacrylates) durch Variation der Reglerkonzentration nicht analog der MMA Homopolymerisation erfolgt, beruht darauf, daß im Gegensatz zu Acrylaten Methacrylate nicht zu Verzweigungen neigen, da sie nicht über ein Wasserstoffatom am  $\alpha$ -Kohlenstoff verfügen. Somit besteht die Funktion des Reglers lediglich in der Verringerung des Polymerisationsgrades. Bei der Homopolymerisation von *n*-BA wird der Regler zusätzlich für die Unterdrückung der Verzweigungsreaktionen verbraucht.<sup>[49]</sup>

Um zu verhindern, daß die Reglerkonzentration mit fortschreitendem Umsatz schnell abnimmt, wurde daher bei Versuch 3 (insgesamt 3 wt-% bzw.  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Regler) zuerst eine Hälfte des Reglers zugegeben und die zweite Zugabe erfolgte nach etwa 10 min. Es wurde ein Polymer mit einer mittleren Molmasse von  $2.15 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  und einer sehr breiten Molmassenverteilung ( $D = 15$ ) erhalten.

Im Versuch 4 wurde die gleiche Menge an Regler verwendet wie in Versuch 3, die Zugabe erfolgte jedoch kontinuierlich. Es wurde erwartet, daß aufgrund einer Staffelung der Reglerzugabe die Konzentration des Reglers während der gesamten Reaktion konstant gehalten wurde und somit eine stetige Unterdrückung der Verzweigungen erfolgen konnte. Die Ergebnisse des Versuches zeigten, daß die mittlere Molmasse bei  $6.81 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  und der

Dispersionsindex bei 4 lag. Wurde die Reglerkonzentration bei gleicher Zugabebedingung verdoppelt, verringerte sich die Molmasse auf  $1.04 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ , der Dispersionsindex stieg jedoch auf 5.6 (Versuch 5).

Grundsätzlich kann die mittlere Molmasse durch Erhöhung der Initiatorkonzentration reduziert werden. Versuch 6 zeigt das Ergebnis, welches durch Initiatorkonzentrationserhöhung auf 3 wt-% erzielt wurde; eine mittlere Molmasse von  $0.29 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ , aber ein Dispersionsindex von 68, der auf viele Kettenabbrüche zu unterschiedlichen Abschnitten der Reaktion hinweist.

**Tabelle 4-3:** Auswirkungen der *n*-Dodecylmercaptan-Konzentration, der Art der Zugabe des Reglers und der Initiatorkonzentration auf die mittlere Molmasse  $M_n$  und den Dispersionindex  $D$  des PnBA.

Versuchsnummer	$c_{\text{Regler}}$ $\text{mol L}^{-1}$	$M_n$ $10^5 \text{ g mol}^{-1}$	$M_w$ $10^5 \text{ g mol}^{-1}$	$D$
Acronal 4F	-	0.60	2.92	4.8
1	-	2.10	25.1	12.0
2	0.0163	2.02	19.2	9.5
3 <sup>a</sup>	0.15	2.15	31.8	15.0
4 <sup>b</sup>	0.15	6.81	27.8	4.0
5 <sup>b</sup>	0.30	1.04	15.7	5.6
6 <sup>c</sup>	-	0.29	21.0	68.0

<sup>a</sup> Reglerzugabe erfolgte am Anfang und nach 10 min. <sup>b</sup> Regler wurde zugetropft. <sup>c</sup> 3 wt-% Initiator.

Die Ergebnisse aus Tabelle 4-3 reichten als Information nicht aus, um zu entscheiden, welches PnBA für die Blendversuche zum Einsatz kommen sollte. Aus diesem Grund wurden die Verzweigungsgrade mittels GPC ermittelt; diese sind in Abbildung 4-7 aufgeführt.

Mit Hilfe der GPC können Verzweigungen charakterisiert werden. Grundlage dazu ist, daß ein chemisch gleich aufgebautes Polymer mit gleicher Molmasse, aber mit Verzweigungen, ein kleineres Knäuelvolumen und eine geringere Grenzviskosität aufweist als das lineare Molekül.

Mit Hilfe des Benoitschen Eichprinzips

$$[\eta]_{b,(V_e)} M_{b,(V_e)} = [\eta]_{l,(V_e)} M_{l,(V_e)} \quad (13)$$

$[\eta]_b, [\eta]_l$  = Grenzviskosität des verzweigten bzw. des linearen Polymers

$M_b, M_l$  = Molmassen des verzweigten bzw. linearen Polymers

$V_e$  = eluiertes Volumen

kann gezeigt werden, daß die Molmasse der verzweigten Form größer ist als bei den gleichzeitig eluierten linearen Molekülen. Voraussetzung ist, daß ein unter gleichen Bedingungen aufgenommenes Chromatogramm einer linearen Polymerprobe als Bezugsstandard oder die Mark-Houwink-Beziehung einer solchen vorliegt. Aus der relativen Lage der  $\log [\eta]$  vs.  $\log M$ -Kurve von verzweigter und nichtverzweigter Probe ist eine qualitative und quantitative Aussage über die Verzweigung möglich. Nach ZIMM und STOCKMEYER kann bei bekanntem Verzweigungstyp der Verzweigungsgrad  $G$  direkt aus den  $[\eta]$ -Werten bestimmt werden:

$$G_{(V_e)} = ([\eta]_{b,(V_e)} / [\eta]_{l,(V_e)})^{1/\varepsilon} \quad (14)$$

$\varepsilon$  ist ein Strukturfaktor, dessen möglicher Wertebereich durch einen unteren Wert für sternförmige und einen oberen Wert für kammförmige Verzweigungen begrenzt ist:

$$0.5 < \varepsilon < 1.5 \quad (15)$$

Üblicherweise wird  $\varepsilon = 1$  eingesetzt und man erhält eine qualitative Aussage über das Vorliegen von Verzweigungen.

Der Zusammenhang zwischen dem Verzweigungsgrad und den Zahlenwerten der Verzweigungspunkte  $B_n$  pro Molekül wurde von ZIMM und STOCKMEYER folgendermaßen dargestellt:

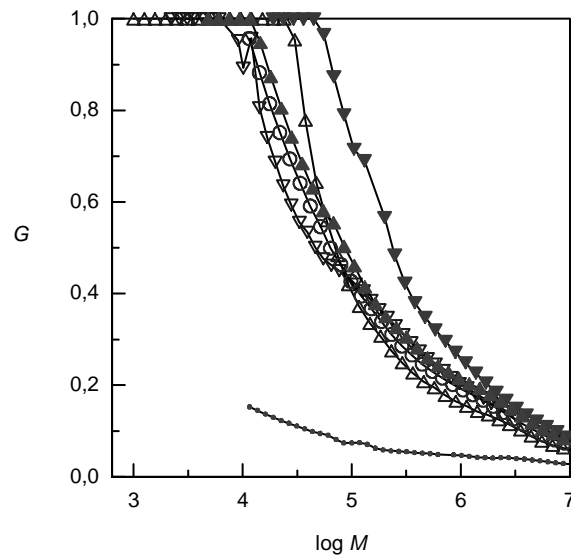
$$G_{(Ve)} = \left[ 1 + \left( \frac{B_{n,(Ve)}}{7} \right)^{0.5} + \frac{4 B_{n,(Ve)}}{9 \pi} \right]^{-0.5} \quad (16)$$

$B_n$  kann also aus Gleichung 14 und 16 als Funktion des eluierten Volumens berechnet werden. Zur Berechnung des Zahlenmittels der Verzweigungspunkte pro Molekül für das gesamte Polymer gilt:

$$\overline{B}_n = \overline{M}_n \int \frac{B_{n,(Ve)} F_{(Ve)}}{M_{n,(Ve)}} dV \quad (17)$$

$F(Ve)$  ist das normalisierte Konzentrations-Detektor-Signal und  $\overline{M}_n$  das Zahlenmittel der Molmasse.

Verzweigte Moleküle weisen also ein kleineres Knäuelvolumen und eine geringere Grenzviskosität auf als lineare Moleküle gleicher Molmasse. Je höher folglich der Anteil an Verzweigungen im Molekül ist, desto kleinere Werte nimmt der Quotient aus  $\eta_b/\eta_l$  an. Umgekehrt ist der Verzweigungsgrad um so kleiner, je länger der konstante Abschnitt bei  $G = 1$  wird; dann ist die Grenzviskosität des verzweigten Moleküls gleich der des linearen.



**Abbildung 4-7:** Auftragung des  $G$ -Faktors gegen  $\log M_w$ . ▽ Acronal 4F, • 1, ▲ 2, ▼ 3, ◻ 4, △ 5.

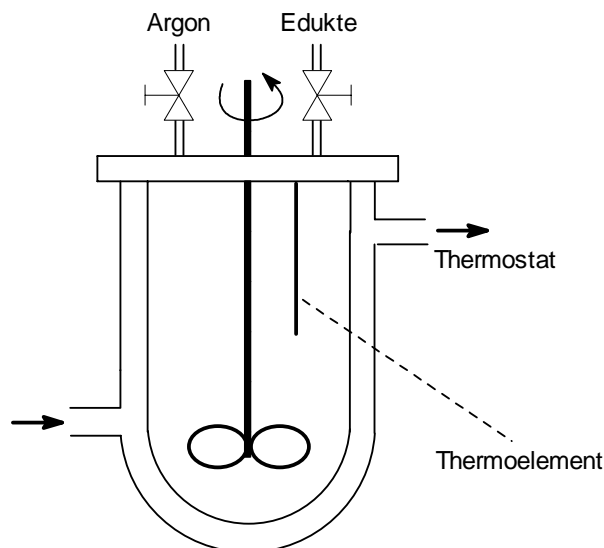


Den höchsten Grad an Verzweigungen zeigte das *PnBA* mit der Versuchsnummer 1, welches schon bei niedrigen Molmassen geringe Grenzviskositäten  $\eta_b$  aufwies und dessen Quotient  $\eta_b/\eta_l$  nicht den Wert von  $G = 1$  erreichte. Mit Ausnahme des *PnBA* 3, bei dem der konstante Abschnitt etwas verlängert war, zeigten alle, im Vergleich zum Acronal 4F, ähnlich Verläufe. Das *PnBA* aus Versuch 3 wies jedoch eine breite Verteilung von  $D = 15$  auf und eine mittlere Molmasse von  $2.15 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  und wurde aufgrund dessen nicht in die engere Wahl für den Einsatz zur Blendherstellung genommen. Denn Ziel war es, daß die Eigenschaften des hergestellten *PnBA* ähnlich denen des Acronal 4F waren, um trotz des Umweges über den zweistufigen Mechanismus den Bezug zu anderen Arbeiten am Institut, in denen Acronal 4F für die Blendherstellung eingesetzt wurde, nicht zu verlieren. Versuche 4 und 5 brachten Polymere hervor, die einen ähnlichen Verzweigungsgrad wie das Acronal 4F aufwiesen und beide verhältnismäßig enge Verteilungen von 4.0 bzw. 5.6 besaßen. Die mittlere Molmasse des *PnBA* aus Versuch 4 lag jedoch um den Faktor 11.4 über der des Acronal 4F, während die Molmasse des *PnBA* aus Versuch 5 die des industriell erzeugten Polymers nur um den Faktor 1.7 überstieg. Aus diesem Grund wurde das *PnBA* 5 verwendet, welches eine mittlere Molmasse  $M_n$  von  $1.04 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  und einen Dispersionsindex von 5.6 aufwies.

Nachdem die Homopolymerisationen von MMA und *n*-BA untersucht worden sind und Polymere erhalten werden konnten, die vergleichbar mit denen aus anderen Arbeiten waren, konnte nun in einer geeigneten Apparatur die Blendherstellung erfolgen. Dabei sollte der *PnBA*-Gehalt variiert werden, um dessen Einfluß auf die End Eigenschaften des Blends zu erfassen. Nicht bei allen Versuchen wurden die zuvor beschriebenen Reglerkonzentrationen für die *n*-BA und MMA Polymerisation eingesetzt, weil auch der eventuelle Einfluß der Molmasse nicht außer acht gelassen werden sollte. Somit wurden unterschiedliche Molmassen beider Polymere in einem Blend der Zusammensetzung 95/5 eingestellt und mit untersucht. Die durch die Reglerzugabe eingestellten Molmassen beider Polymere lagen beide über den jeweiligen Verschlaufungsmolmassen der Polymere. Die Molmassen der Polymere, die ohne Reglerzugabe erzeugt wurden, lagen jedoch weit darüber und das Produkt war, im Falle des *PnBA*, zusätzlich verzweigt. Es wurden ebenso Polymere eingesetzt, die ganz ohne Regler hergestellt wurden. Die durchgeführten Versuche werden in Kapitel 4.3.2 genauer beschrieben.

### 4.3.2 Blendherstellung

Die Mikroemulsionspolymerisationen zur Herstellung der Polymerblends wurden in einem 1-L-Glasreaktor der Firma Büchi, Abbildung 4-8, durchgeführt. Es wurde ein Propeller-rührblatt mit einem Durchmesser von 50 mm verwendet. Die Rührerdrehzahl wurde bei allen Versuchen konstant auf  $800 \text{ U min}^{-1}$  eingestellt.



**Abbildung 4-8:** Apparatur zur Polymerblendherstellung.

Zuerst wurde die *n*-BA Mikroemulsion bei  $60^\circ\text{C}$  polymerisiert. Nach dem Abkühlen wurde das MMA mit der jeweiligen Menge an Regler zugegeben und über Nacht gerührt, damit das MMA in die Micellen gelangen und dort das *Pn*BA lösen konnte. Nach dem Aufheizen auf  $60^\circ\text{C}$  wurde der Initiator zugegeben und das MMA polymerisiert. Als isoliertes Produkt lag bis zu einem *Pn*BA-Gehalt von 20 wt-% ein weißes Pulver vor, mit zunehmendem *Pn*BA-Gehalt verklebte das Pulver.

Die Zusammensetzungen der Polymerblends wurden durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und die Molmassen, sowie die Dispersionsindices durch GPC ermittelt.

Tabelle 4-4 zeigt einen Überblick der hergestellten Blends, sowie deren eingestellte und experimentell ermittelte Zusammensetzungen, die Molmassen und Dispersionsindices. Ein Beispiel für ein  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt Abbildung 4-9.

In Anlehnung an das HIPS-System und die via Suspensionspolymerisation hergestellten PMMA/PnBA Polymerblends von STRUNK-WESTERMANN wurden zunächst Polymerblends mit einer Zusammensetzung von 95/5 wt-% hergestellt. Wie bereits beschrieben sollte der Einfluß der mittleren Molmasse ebenfalls untersucht werden. Bei dem Versuch ME 1 wurde bei der Herstellung beider Polymere kein Regler zugegeben. Die Molmassen lagen über den Verschlaufungsmolmassen und das PnBA lag stark verzweigt vor. Bei der Mikroemulsion 2 sollten beide Polymere durch die entsprechende Reglermenge auf eine vergleichbare Molmasse begrenzt werden (beide  $3 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Bei diesem Blend konnte ebenfalls davon ausgegangen werden, daß das PnBA noch verzweigt vorlag. Ursprünglich sollten beide Polymere die gleichen Molekülkettenlänge besitzen, wie bei STRUNK-WESTERMANN beschrieben. Da die Reduktion der Molmasse des PnBA auf radikalischem Weg aber stark eingeschränkt ist, wurde zumindest die Molmasse des PMMA, welches die Matrix bildet, auf ein vergleichbares Niveau zu STRUNK-WESTERMANN eingestellt (ME 3).

**Tabelle 4-4:** Charakterisierung der hergestellten Polymerblends.

Versuchs- bezeichnung	Versuchs- nummer	PMMA/ PnBA <sup>a</sup> wt-%	$^1\text{H}$ - NMR <sup>b</sup>	$M_n$ $10^5 \text{ g mol}^{-1}$	$M_w$ $10^5 \text{ g mol}^{-1}$	$D$
ME 1 <sup>c</sup>	ME 69	95 / 5	94 / 6	4.00	12	3.00
ME 2 <sup>d</sup>	ME 67	95 / 5	94 / 6	3.00	8	2.70
ME 3 <sup>e</sup>	ME 59	95 / 5	96 / 4	0.70	1.2	1.70
ME 4 <sup>f</sup>	ME 63	90 / 10	91 / 9	1.90	4.3	2.30
ME 5 <sup>g</sup>	ME 64	80 / 20	82 / 18	0.40	1.6	4.00
ME 6 <sup>h</sup>	ME65	70 / 30	70 / 30	0.40	2.81	6.80
ME 7 <sup>i</sup>	ME68	60 / 40	62 / 38	0.6	5.1	8.50
ME 8 <sup>j</sup>	ME 66-2	50 / 50	51 / 49	0.8	6.9	8.60

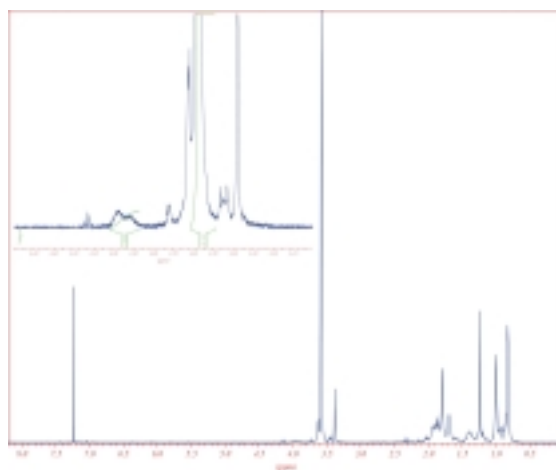
<sup>a</sup> Zusammensetzung der beiden Polymere. <sup>b</sup> Zusammensetzung aus dem Spektrum berechnet. <sup>c</sup> Beide Polymer ohne Regler hergestellt

<sup>d</sup> Regler<sub>(PMMA)</sub> =  $0.005 \text{ mol L}^{-1}$ , Regler<sub>(PnBA)</sub> =  $0.3 \text{ mol L}^{-1}$ ; <sup>e-j</sup> Regler<sub>(PMMA)</sub> =  $0.0163 \text{ mol L}^{-1}$ , Regler<sub>(PnBA)</sub> =  $0.3 \text{ mol L}^{-1}$ .

Um zu ermitteln, bei welcher Zusammensetzung der Blends optimale mechanische Eigenschaften erzielt werden, mußte der Zusatz der Elastomerkomponente zum PMMA variiert werden. Sinnvoll sind Zusätze der Elastomerkomponente von 5 bis 30 wt-% (bis ME 6). Die Polymerblends mit *PnBA* Gehalten von 40 und 50 wt-% wurden hergestellt, um die Stabilität dieser Produkte und deren Handhabung zu überprüfen. Während Blends mit bis zu 20 wt-% *PnBA* noch als weißes rieselfähiges Pulver anfielen, wurde die Konsistenz der Produkte mit zunehmender Menge der Elastomerkomponente klebriger. Dies ist auf die zunehmende Phasenumkehr zurückzuführen, bei der zunächst eine bikontinuierliche Struktur durchlaufen wird und bei weiterer Erhöhung der Konzentration das *PnBA* zum Matrix-Polymer wird, während das PMMA die disperse Phase bildet.

Wie die Ergebnisse in Tabelle 4-4 zeigen, nahm der Dispersionsindex mit steigendem *PnBA*-Gehalt zu. Das liegt daran, daß der Dispersionsindex des *PnBA* ohnehin höher liegt als der des PMMA und mit steigendem Anteil an *PnBA* im Blend dominieren zunehmend die Eigenschaften des *PnBA* das Erscheinungsbild des Blends.

Abbildung 4-9 zeigt ein Beispiel für ein  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum eines Blends. Die Zusammensetzung wurde aus dem Verhältnis der Integralhöhen der Estermethylgruppe des PMMA, deren chemische Verschiebung zwischen 3.56 - 3.72 ppm liegt, und der Estermethylen-Gruppe des *PnBA*, deren Peak bei ca. 4 ppm erscheint, ermittelt.



**Abbildung 4-9:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum eines 95/5 Blends. Oben links ist der Bereich der Estermethylgruppe des PMMA und der Estermethylen-Gruppe des *PnBA* aufgeführt.

Nachdem alle Polymerblends mit unterschiedlichen Molmassen und Zusammensetzungen vorlagen, konnte jedoch noch immer keine Aussage über die Größe der Partikel weder vor noch nach der jeweiligen Polymerzugabe bzw. Polymerisation gemacht werden. Das Wissen über die Partikeldurchmesser hatte in Bezug auf das Ziel der Arbeit eine große Bedeutung, da untersucht werden sollte, ob die Eigenschaften der Polymerblends allein durch Reduktion der Partikelgröße verbessert werden können. Aus diesem Grund wurden DLS-Messungen (dynamischer Lichtstreuung) durchgeführt und REM-Aufnahmen der isolierten Produkte angefertigt.

### Untersuchung der Partikelgröße in einer Mikroemulsion

Die Partikelgrößenverteilung und der Teilchendurchmesser der Micellen wurden mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) am Institut für Anorganische Chemie der Ruhr-Universität Bochum untersucht. Es wurden Proben untersucht, die dem Ablauf der zweistufigen Blendherstellung mit einem *Pn*BA-Gehalt von 5 wt-% (ME 3 aus Tabelle 4-4) entsprachen. Das bedeutete, daß zunächst eine Probe der wäßrigen Phase in ein Schnappdeckelgläschen gefüllt wurde (Tabelle 4-5, Probe DLS 1). Nach der *n*-BA Zugabe erfolgte die zweite Probennahme (DLS 2). Die nächste Probe enthielt polymerisiertes *n*-BA (DLS 3). Danach wurde das MMA zugegeben und wieder eine Probe entnommen (DLS 4). Während der MMA Polymerisation wurden zu verschiedenen Zeiten (Umsätzen) Proben gezogen, die in Eiswasser gestellt wurden, um die Reaktion zu stoppen (Tabelle 4-5, DLS 5-8). Die auf diese Weise erhaltenen Proben wurden in Quarzglasröhrchen mit Kunststoffschraubdeckel gefüllt und um ein 10-faches mit deionisiertem Wasser verdünnt. Die Messung konnte nur bei Proben oberhalb von 20-% Umsatz erfolgen, da Latexprouben bei niedrigeren Umsätzen große Mengen an emulgiertem Monomer beinhalten, die bei der Verdünnung mit Wasser instabil werden und die Partikel agglomerieren. Die Monomermoleküle diffundieren aufgrund der hohen Verdünnung aus den Partikeln in die wäßrige Phase, um das thermodynamische Gleichgewicht wieder herzustellen. Aus diesem Grund zeigt die Messung nur die monomerentleerten Polymerpartikel.<sup>[50]</sup>

Bei unpolymerisierten Mikroemulsionen wurden in der Literatur monodisperse, monomergequollene Micellen beschrieben, während nach der Polymerisation leere Micellen und coexistierende Polymerpartikel vorliegen. Die Tatsache, daß die Endlatexpartikel größer

sind als die anfänglichen Monomertröpfchen zeigt, daß nicht alle Tropfen zu Partikeln geworden sind.<sup>[29]</sup> Es wurde ein geringer Teil der Micellen nucleiert, während ein anderer Teil zur Stabilisierung der entstehenden Polymerpartikel benötigt wurde.

Die Endlatexgröße ist von der Reaktionstemperatur, der Monomer-, der Emulgator- sowie der Initiatorkonzentration abhängig. Die Kinetik des Kettenabbruchs, ob biradikalisch oder monoradikalisch, spielt gleichermaßen eine Rolle. Ein biradikalischer Abbruch ist aufgrund der geringen Größe der wachsenden Partikel und der Konstanz der Partikelgröße während der Reaktion eher unwahrscheinlich. Dies schließt auch Koaleszenz und Kollision der Reaktionspartikel aus.<sup>[51]</sup>

Die DLS-Messungen ergaben einen Durchmesser der Endlatexteilchen von 50 nm und leere coexistierende Micellen mit einem Durchmesser von 2 nm, weiterhin ergaben sie, daß eine monodisperse Verteilung der Polymerpartikel vorlag (Tabelle 4-5).

**Tabelle 4-5:** Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung durch DLS Messungen der jeweiligen verdünnten Proben, deren Abfolge analog einem zweistufigen Blendherstellungsverfahren ist.

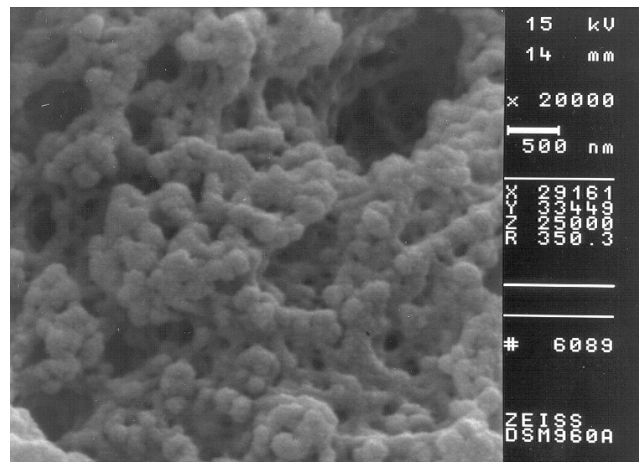
Probennummer	Zusammensetzung <sup>a</sup>	Umsatz <sup>b</sup>	Radius <sup>c</sup>	Radius
		%	nm	nm
DLS 1	H <sub>2</sub> O / OTAC	–	–	–
DLS 2	H <sub>2</sub> O / OTAC / <i>n</i> -BA	–	–	–
DLS 3	H <sub>2</sub> O / OTAC / PnBA	5	–	–
DLS 4	H <sub>2</sub> O / OTAC / PnBA / MMA	5	–	–
DLS 5	H <sub>2</sub> O / OTAC / PnBA / PMMA	20	–	–
DLS 6	H <sub>2</sub> O / OTAC / PnBA / PMMA	40	1	25
DLS 7	H <sub>2</sub> O / OTAC / PnBA / PMMA	60	1	25
DLS 8	H <sub>2</sub> O / OTAC / PnBA / PMMA	80	1	25
DLS 9	H <sub>2</sub> O / OTAC / PnBA / PMMA	100	1	25

<sup>a</sup> Allen Zusammensetzungen liegt ein Verhältnis der Polymere von 95/5 zu grunde. <sup>b</sup> Die Werte beziehen sich lediglich auf den Umsatz der MMA Polymerisation der zweiten Stufe. <sup>c</sup> Radius der entleerten Micellen.

Die Proben der wäßrigen Phase, der Mikroemulsionen vor und nach der *n*-BA Polymerisation sowie nach der MMA Zugabe konnten aus den oben beschriebenen Schwierigkeiten

nicht vermessen werden. Es wurden Proben während der MMA Polymerisation entnommen, bei denen die Reaktion durch sofortiges Abkühlen in Eiswasser gestoppt wurde. Die Probe mit einem 20-%igen MMA Umsatz konnte ebenfalls nicht vermessen werden. Die Ergebnisse der Messungen bei Umsätzen von 40-, 60-, 80- und 100-% MMA zeigten, daß die Partikel oberhalb dieser Umsatzbereiche nicht weiter wuchsen.

Eine weitere Möglichkeit der Latexgrößenbestimmung bietet die Rasterelektronenmikroskopie. Die Aufnahmen wurden am IKV (Institut für Kunststoffverarbeitung) der RWTH-Aachen mit einem DSM 960 A Gerät von ZEISS durchgeführt. Die Polymerprobe wurde auf eine beidseitig beschichtete Klebefolie gegeben und durch PVD (Physical Vapour Deposition) in einem „sputter – coater“ mit einer dünnen Goldschicht überzogen.



**Abbildung 4-10:** REM Aufnahme eines 95/5 Polymerblends (ME 3).

Abbildung 4-10 zeigt die Aggregatstruktur eines aus der Mikroemulsion isolierten 95/5 Polymerblends (ME 3). Es ist zu erkennen, daß die Primärpartikel während des Fällungsprozesses zu größeren Sekundärpartikeln agglomerierten. Die Abmessungen der Aggregate der Partikel lagen oberhalb von 1 µm. Die Größe der Primärpartikel lag dagegen bei 50 bis 100 nm.

Unter der Annahme, daß die hergestellten Polymerblends aufgrund der kleinen Partikelgröße eine feine Verteilung des PnBA in der PMMA-Matrix besaßen, war die Stabilität der

Morphologie jedoch immer noch nicht gewährleistet. Aus diesem Grund wurde als nächstes der Einsatz von Copolymeren als Verträglichkeitsvermittler in Betracht gezogen. Die Verwendung von Diblockcopolymeren wurde dabei vernachlässigt, da große Makromoleküle nicht in die Micellen eingebracht werden können. Somit wurden Überlegungen bezüglich einer in-situ Pfropfung von MMA-Makromonomeren auf das sich bildende *PnBA* Rückgrat getroffen. Im nachstehenden Kapitel wird die Synthese der Makromonomere, der Pfropfcopolymere und der Herstellung der Polymerblends genauer beschrieben.

### 4.3.3 Einsatz von $\omega$ -ungesättigten PMMA-Makromonomeren

Makromonomere sind lineare Polymere oder Oligomere, die aufgrund der Anwesenheit einer reaktiven Endgruppe das Potential haben entweder mit sich selbst zu polymerisieren oder mit einem anderen Monomer zu copolymerisieren. Die häufigste reaktive Endgruppe ist eine Vinylgruppe, die sich an einer freien radikalischen Polymerisation beteiligen kann. Die Zahl der Pfropfungen pro Polymerkette kann durch das Einstellen des molaren Verhältnisses kontrolliert werden. Die Synthese und der Einsatz von PMMA-Makromonomeren wird in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben. Es wurden Copolymere aus einem *PnBA* Rückgrad und PMMA-Makromonomer Seitenketten als Vermittler für *PnBA*/PMMA Composites eingesetzt.<sup>[9,52,53,54,55,56]</sup> Durch die Zugabe von Verträglichkeitsvermittlern wird die Grenzflächenspannung an der Phasengrenze zweier nichtmischbarer Polymere reduziert und die Adhäsion zwischen beiden Polymeren erhöht (Kapitel 1). Ziel ist es, die mechanischen Eigenschaften zu verbessern, aus denen eine verbesserte Aufprallkraft und erhöhte Zugspannung resultiert.

Aufgrund der in Kapitel 4.2 beschriebenen Schwierigkeiten Polymere in die Micellen des Mikroemulsionssystem zu bringen, konnten keine Blockcopolymere eingesetzt werden. Um dennoch eine erhöhte Phasenverträglichkeit zu erzielen, wurden  $\omega$ -ungesättigte PMMA-Makromonomere in-situ mit *n*-BA zu Propfcopolymeren umgesetzt. Um die Wirksamkeit des Makromonomers und die optimale Blendzusammensetzung zu ermitteln, wurde das Prinzip der faktoriellen Versuchsplanung angewendet.



### Darstellung der $\omega$ -ungesättigten PMMA-Makromonomere

Um Oligomere durch radikalische Polymerisation herzustellen, werden Cobalt(II) Komplexe eingesetzt, die sich als sehr effiziente katalytische Kettenübertragungsverbindungen (CCTA) bei der freien radikalischen Polymerisation eignen. Das katalytische Verhalten des Komplexes kann vereinfacht wie folgt dargestellt werden:



CCTA ( $S$ ) überträgt ein Radikal in Form eines Wasserstoffatoms ( $H^\bullet$ ) von dem wachsenden Radikal ( $R_n^\bullet$ ) auf eine Monomereinheit ( $M$ ), um eine neue Kette ( $R_1^\bullet$ ) zu reinitiiieren. Bei der freien radikalischen Polymerisation von MMA, in der die Ketteninitiierung durch katalytische Reinitiiierungsreaktionen dominiert wird, enthält das Produkt ( $Q_n$ ) eine  $\omega$ -ungesättigte Struktur (Abbildung 4-12).<sup>[57, 58]</sup>

Zunächst wurde der Cobalt-Komplex, der als katalytischer Kettenüberträger für die Polymerisation des MMA zum PMMA-Makromonomer eingesetzt wurde, nach einer Vorschrift von SANAYEI synthetisiert.<sup>[57]</sup>

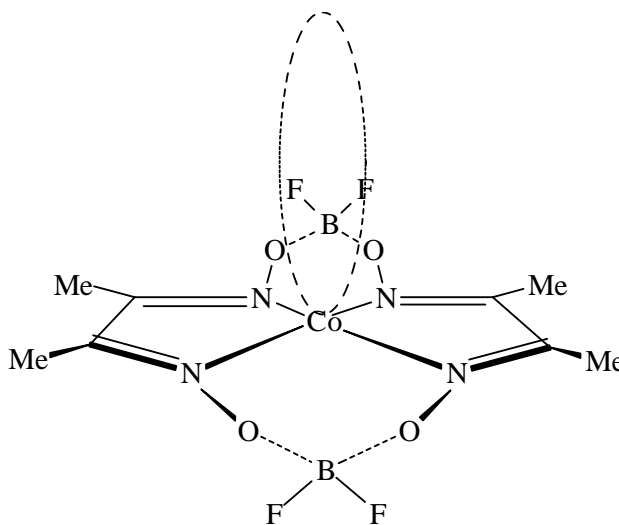
Dazu wurden in einem 250-mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Magnetührkern 150 mL absolutes Methanol gefüllt. Darin wurden 1.9 g Dimethylglyoxim (0.016 mol) gelöst und anschließend 2.0 g Co(II) acetat (0.008 mol) zugegeben. Die Lösung wurde 1.5 h gerührt. Die entstandenen orange-braunen Kristalle wurden über eine Glasfritte abgetrennt und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde in einen Rundkolben mit 100 mL Et<sub>2</sub>O überführt, mit 10 g BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O versetzt und 20 h gerührt. Das entstandene braune Pulver wurde abfiltriert mit eisgekühltem deionisierten Wasser gewaschen und zweimal aus 75 mL Methanol umkristallisiert. Das Endprodukt wurde bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Die Charakterisierung erfolgte via Elementaranalyse und  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 4-6 und eine Struktur des Komplexes in Abbildung 4-11.

**Tabelle 4-6:** Ergebnisse der Elementaranalyse des Cobaltloxim-Bordifluorid-Komplexes (COBF).

Element	Literaturwerte <sup>[59]</sup>	Experimentelle Werte
Co	14.00	13.96
C	25.90	25.52
H	3.80	3.74
N	13.30	13.30

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt wie erwartet zwei Peaks; bei 1.09 ppm (3 H) und bei 2.67 ppm (12 H). Diese Werte entsprechen den Literaturwerten.<sup>[59]</sup>



**Abbildung 4-11:** Struktur des Cobaltloxim-Bordifluorid-Komplexes (COBF).<sup>[57]</sup>

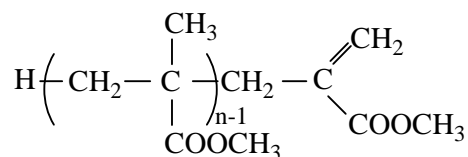
Für die nun folgende Polymerisation wurde MMA über Calciumchlorid getrocknet und frisch destilliert eingesetzt. AIBN wurde zweimal aus absolutem Methanol unterhalb von 40 °C umkristallisiert.

Die Polymerisation wurde in Substanz mit AIBN als Initiator, und COBF als katalytischem Kettenübertragungsagenz bei 90 °C durchgeführt. Es wurden 100 mL MMA mit  $8 \cdot 10^{-4}$  g ( $4.87 \cdot 10^{-6}$  mol) AIBN und  $7 \cdot 10^{-4}$  g ( $1.87 \cdot 10^{-6}$  mol) Co-Komplex in einen 250-mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr gefüllt und entgast. Nach ca. 100 min wurde das verbleibende Monomer im Vakuum bei 40 °C abkondensiert und das Polymer erhalten.

**Tabelle 4-7:** GPC Daten des synthetisierten PMMA-Makromonomers.

$M_n$	$2.10 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$
$M_w$	$4.01 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$
$D$	1.90

Wie beschrieben erfolgte die Polymerisation zum  $\omega$ -ungesättigten PMMA-Makromonomer in Substanz mit AIBN als Initiator und COBF als katalytischem Kettenüberträger bei 90 °C. Es wurden Makromonomere mit einer mittleren Molmasse  $M_n$  von  $2.1 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$  und einem Dispersionsindex von 1.9 hergestellt (Tabelle 4-7). Die genauen Konzentrationen zur Einstellung der Molmasse wurden der Literatur entnommen und ein  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (Abbildung 9-1) befindet sich im Anhang. Das Spektrum stimmt mit dem Literaturspektrum gut überein.<sup>[57]</sup> Die chemische Verschiebung des Oligomers erscheint bei  $\delta = 6.06$  und  $5.53 \text{ ppm}$  (olefinische  $\text{CH}_2$ -Gruppe),  $3.56$  bis  $3.72 \text{ ppm}$  (Estermethyl  $-\text{OCH}_3$ ),  $1.78$  bis  $1.91 \text{ ppm}$  ( $\beta$ -Methylen  $\text{CH}_2$ ) und  $0.80$  bis  $0.99 \text{ ppm}$  ( $\alpha$ -Methylen  $\text{CH}_2$ ).



**Abbildung 4-12:** Struktur eines  $\omega$ -ungesättigten MMA-Oligomeren.<sup>[57]</sup>

Die so erhaltenen  $\omega$ -ungesättigten PMMA-Makromonomere sollten im nachfolgenden Schritt während der  $n$ -BA Homopolymerisation auf das sich bildende  $Pn\text{BA}$  Rückgrat aufgepfropft werden. Die entstehende „kammartige“ Struktur sollte dann dafür sorgen, daß während der MMA Polymerisation die beiden Phasen besser verankern, und die Stabilität des Blends erhöht wird.

## Darstellung des Copolymers

Für die Herstellung der Copolymeren wurde das PMMA-Makromonomer zunächst in der entsprechenden Menge Butylacrylat gelöst (Tabelle 4-8), zu der wässrigen Phase gegeben und wie unter 4.1 beschrieben polymerisiert.

**Tabelle 4-8:** Ansätze der Versuche für die Pfropfcopolymerisation von *n*-BA und PMMA-Makromonomer (PMMA-MM).

Versuchsbezeichnung	<i>n</i> -BA g	PMMA-MM g	APS <sup>a</sup> g
ME 73-1	2.4	0.264	0.024
ME 73-2	14.4	1.58	0.144
ME 73-3	14.4	0.79	0.144
ME 73-4	2.4	0.132	0.024

<sup>a</sup> 1 wt-% bezogen auf *n*-BA.

Der Versuch ME 73-1 wurde nach der ersten Stufe abgebrochen, in Methanol ausgefällt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Anschließend sollte das erhaltene Pfropfcopolymer mittels <sup>13</sup>C-Festkörper NMR untersucht werden. Dieser Versuch wurde später wiederholt, damit auch ein Blend zur Verfügung steht.

Als vergleichende Homopolymere für die <sup>13</sup>C-Festkörper NMR Untersuchung wurde ein PMMA verwendet mit einer mittleren Molmasse von  $2 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , welches für die Kalibrierung von GPCs benutzt wurde, und P*n*BA aus der Homopolymerisationsreihe (Probennummer 5, Tabelle 4-3).

## <sup>13</sup>C- Festkörper NMR Messung des Copolymeren

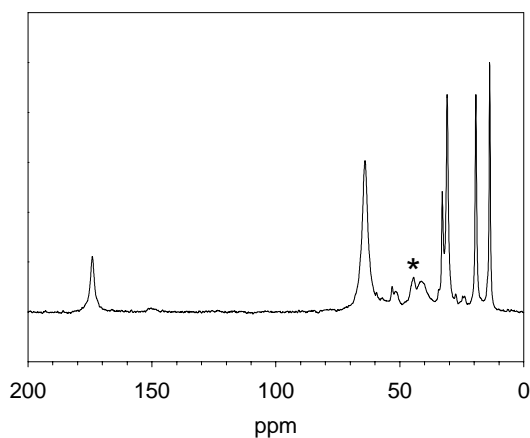
Mit Hilfe der Festkörper-NMR Spektroskopie können zum einen Informationen zur Struktur von Polymeren gewonnen werden, zum anderen aber auch dynamische Prozesse, wie z.B. molekulare Bewegungen, beobachtet werden.<sup>[60]</sup>

Um <sup>13</sup>C Festkörper-NMR Spektren zu erhalten, wurden Messungen an einem DMX-300 Spektrometer (BRUKER, Rheinstetten) durchgeführt, das bei einer <sup>13</sup>C Larmor-Frequenz

von 75.47 MHz arbeitet. Die für hochauflösende Festkörper-NMR notwendige Probenrotation (magic angle spinning, MAS <sup>[61]</sup>) lag bei 6 kHz, die eingestrahlten HF-Felder wurden auf etwa 77 kHz eingestellt. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit der <sup>13</sup>C-Kerne wurde die Methode der Kreuzpolarisation verwendet (cross polarization, CP), die während eines sogenannten Kontaktpulses Magnetisierung vom Protonen-Spinsystem auf die <sup>13</sup>C-Kerne überträgt. In dieser Kontaktzeit wirken zwei entgegengesetzte Prozesse: zum einen der Aufbau der <sup>13</sup>C Magnetisierung mit der Zeitkonstanten  $t_{CP}$  und zum anderen die longitudinale Relaxation der Protonen im eingestrahlten HF-Feld, die mit einer Zeitkonstanten  $T_{1\rho}$  beschrieben wird. Die Abhängigkeit der <sup>13</sup>C Magnetisierung kann in erster Näherung durch folgende Gleichung erfaßt werden <sup>[62]</sup>:

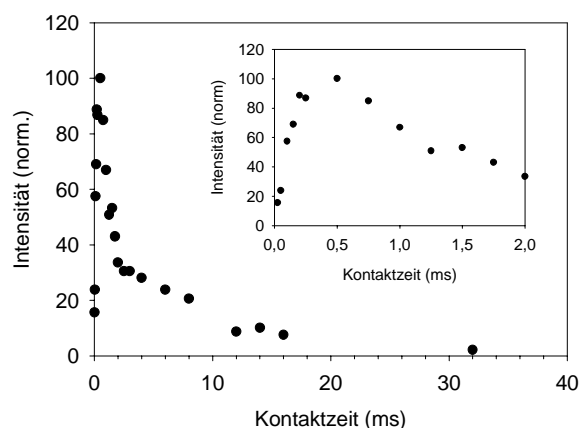
$$M(t) = M_{\max} \cdot (1 - \exp(-t/t_{CP})) \cdot \exp(-t/T_{1\rho}), \quad (20)$$

wobei  $M_{\max}$  den Gleichgewichtswert der <sup>13</sup>C Magnetisierung darstellt. Während die Kreuzpolarisationszeit,  $t_{CP}$ , ein Maß für die Stärke der dipolaren Wechselwirkung zwischen Protonen und Kohlenstoff-Atomen darstellt, ist die Relaxationszeit  $T_{1\rho}$  abhängig von molekularen Bewegungen mit Umorientierungsraten von ca. 1 bis 100 kHz. Dabei wird in erster Näherung  $T_{1\rho}$  kleiner, je rigider das beobachtete Molekül bzw. Molekülsegment ist.



**Abbildung 4-13:** <sup>13</sup>C CPMAS NMR Spektrum des Ppropfcopolymers PMMA/PnBA (ME 73-1). Der Stern markiert den  $\alpha$ -Kohlenstoff von PMMA.

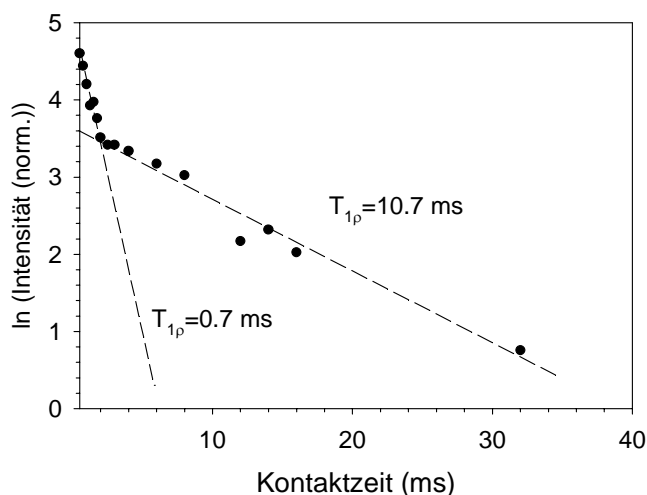
Dieser Zusammenhang konnte, analog zu den Arbeiten von NELLIAPPAN et al.,<sup>[55,56]</sup> für die Untersuchung des Pfropfcopolymers genutzt werden. Dazu wurden die Relaxationszeiten  $T_{1\rho}$  gemessen (zum einen im PMMA Homopolymer (siehe oben) und zum anderen im Copolymer-ME 73-1), indem die Intensität der Resonanz des PMMA- $\alpha$ -Kohlenstoffatoms bei 44 ppm (markiert mit \* in Abbildung 4-13) als Funktion der Kontaktzeit bestimmt wurde. Die Kurve für das Pfropfcopolymer ist in Abbildung 4-14 dargestellt; aus den gemessenen Intensitäten können mit Hilfe von Gleichung 20 sowohl  $t_{CP}$  als auch  $T_{1\rho}$  bestimmt werden.



**Abbildung 4-14:** Intensität des  $^{13}\text{C}$  NMR Signals des  $\alpha$ -Kohlenstoffs von PMMA im Copolymer als Funktion der Kontaktzeit im  $^{13}\text{C}$  CPMAS Experiment, eingeschobene Abbildung oben rechts zeigt eine Vergrößerung des Bereichs von 1 bis 2 ms auf.

Während für das PMMA-Homopolymer ein Wert für  $T_{1\rho}$  von  $17.3 \pm 0.8$  ms erhalten wird (Nelliappan: 17.4 ppm), kann der Abfall der  $^{13}\text{C}$  Magnetisierung im Falle des Pfropfcopolymers nicht mit einer Exponentialfunktion angepaßt werden. Wird der Magnetisierungsabfall logarithmisch dargestellt (siehe Abbildung 4-15), wird ersichtlich, daß die Messwerte durch zwei Relaxationsprozesse beschrieben werden können. Die ermittelten Zeiten für  $T_{1\rho}$  liegen bei  $10.7 \pm 2.0$  ms und  $0.7 \pm 0.1$  ms. Aus der Kurvenanpassung werden außerdem die relativen Anteile des PMMA mit unterschiedlicher Beweglichkeit erhalten: die Segmente mit hoher Beweglichkeit (obwohl niedriger als im Falle des PMMA-Homopolymers) tragen nur noch zu ca. 22 % zum PMMA-Signal bei, während 78% des PMMA relativ rigide

ist ( $T_{1\rho} = 0.7 \pm 0.1$  ms). Die Bestimmung dieser relativen Anteile kann aufgrund der teilweisen Überlagerung der Signale im  $^{13}\text{C}$  CPMAS Spektrum kaum genauer als  $\pm 10\%$  sein.



**Abbildung 4-15:** Magnetisierungsabfall des  $^{13}\text{C}$  NMR Signals des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms von PMMA im Copolymer (logarithmische Darstellung). Es kann deutlich ein schneller und ein langsamer Prozeß beobachtet werden.

NELLIAPPAN deutet das Auftreten von zwei sehr unterschiedlichen Relaxationszeiten als Hinweis darauf, daß tatsächlich ein Copolymer gebildet wurde, bei dem der Großteil des PMMA im Inneren der Latexpartikel zu finden ist und deshalb in seiner Beweglichkeit stark eingeschränkt wird. Die beweglicheren PMMA-Anteile können Oberflächenspezies zugeordnet werden.

### Darstellung der Polymerblends mit Verträglichkeitsvermittler

Die Copolymere wurden im nächsten Schritt als Verträglichkeitsvermittler für die herzustellenden Polymerblends eingesetzt. Um deren Wirksamkeit als Vermittler untersuchen zu können, wurde bei der Versuchsauslegung die Methode der faktoriellen Versuchsplanung verwendet. Das Ziel ist es dabei einen Zusammenhang zwischen Ziel- und Einflußgrößen zu ermitteln. Dazu werden zunächst die Faktoren (Einflußgrößen) festgelegt, die eine Zielgröße signifikant beeinflussen können. Im vorliegenden Fall wurden zwei Faktoren (MMA-Gehalt, PMMA-Makromonomer-Gehalt) ausgewählt und zwischen zwei Niveaus

variiert. Damit sollte der Einfluß dieser beiden Faktoren auf die Zielgrößen,  $E$ -Modul und Längenänderung bei konstanter Zugspannung ( $40 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ), untersucht werden.

Als Variable A wurde der Gehalt des MMA im herzustellenden Polymerblend festgelegt und als Variable B der Anteil des Makromonomers. Grundsätzlich werden bei der faktoriellen Versuchsplanung  $n$  Faktoren auf zwei Niveaus verwendet. Diese Niveaus müssen zuerst ausgewählt werden, dabei gibt es stets ein niedriges und ein hohes Niveau jedes Faktors, denen ein Minus (–) - bzw. Plus (+) - Zeichen zur Kennzeichnung zugewiesen wurden. Für die Variable A (MMA) wurde als niedriges Niveau (–) 70 wt-% und als hohes Niveau (+) 95 wt-% gewählt, während für die Variable B (PMMA-Makromonomer) das niedrige Niveau auf 0.05 wt-% und das hohe Niveau auf 0.10 wt-% angesetzt wurde.<sup>§§</sup> Für  $n$  Faktoren werden  $2^n$ -Versuche durchgeführt, da  $2^n$  Niveauekombinationen möglich sind. Das bedeutet für den Fall der Polymerblenddarstellung, daß bei zwei Faktoren vier Versuche durchgeführt werden mußten. Der vollständige Versuchsplan ist in Tabelle 4-9 aufgeführt.

**Tabelle 4-9:**  $2^n$  Versuchsplan, einschließlich der Zielgrößen.

Niveau der Faktoren		Versuchs- bezeichnung	Zielgrößen	
			$E / \text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$	$(\Delta l/l)_{40 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}}$
A1 B1	– –	(1)	2033	1.95
A2 B1	+ –	A	3203	1.28
A1 B2	– +	B	2128	1.85
A2 B2	+ +	AB	3339	1.30

Entsprechend Tabelle 4-8 (in 4-10 nochmals aufgeführt) und der dazugehörigen Versuchsbeschreibung wurden zunächst die Copolymere hergestellt. Dieser Schritt entspricht dem der  $n$ -BA Homopolymerisation bei der Blendherstellung ohne Vermittler. Der einzige Unterschied lag darin, daß während der  $n$ -BA Polymerisation das Makromonomer auf dessen Rückgrat aufgefropft wurde. Bei der Herstellung der Pfropfcopolymere wurde kein Regler zugegeben, da dessen Konzentration nahezu genauso hoch wäre wie die des PMMA-

<sup>§§</sup> Alle wt-% sind bezogen auf die gesamte Monomermenge in der Mikroemulsion.



Makromonomers. Unerwünschte Reaktionen zwischen Regler und Makromonomer sollten ebenfalls ausgeschlossen werden. Im zweiten Schritt wurde entsprechend vorherigen Beschreibungen zur Blendherstellung das MMA mit einer entsprechenden Menge an Regler ( $0.0163 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) zugegeben und polymerisiert.

**Tabelle 4-10:** Ansätze der Versuche für die Pfcopolymerisation von *n*-BA und PMMA-Makromonomer und anschließender MMA Polymerisation. In der zweiten Spalte befinden sich die Versuchsbezeichnungen der faktoriellen Versuchsplanung aus Tabelle 4-9.

Versuchsbezeichnung		<i>n</i> -BA	PMMA-MM <sup>a</sup>	MMA
		g	g	g
ME 73-3	(1)	14.4	0.79	33.6
ME 73-4	A	2.4	0.132	45.6
ME 73-2	B	14.4	1.58	33.6
ME 73-1	AB	2.4	0.264	45.6

<sup>a</sup> Bei der Berechnung der Werte wurde nicht umgesetztes MMA im Produkt mit berücksichtigt.

Die Produkte der vier Versuche wurden wie zuvor beschrieben aus der Emulsion gewonnen und aufgearbeitet; anschließend <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch untersucht und Gelpermeationschromatogramme aufgenommen (Tabelle 4-11).

**Tabelle 4-11:** GPC-Ergebnisse der Polymerblends, die mit PMMA-Makromonomeren als Verträglichkeitsvermittler hergestellt wurden.

Versuchsbezeichnung	$M_n$ $10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$M_w$ $10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$D$
ME 73-3	4.7	14	2.80
ME 73-4	4.5	8.5	1.90
ME 73-2	6.5	15	2.26
ME 73-1	19	38	1.90

Das vorangegangene Kapitel hat gezeigt, daß Polymerblends durch radikalische Polymerisation in einem Mikroemulsionssystem in einem zweistufigen Verfahren hergestellt werden können. Es wurden Blends mit verschiedenen PMMA/*Pn*BA Zusammensetzungen von 5 bis 50 wt-% angefertigt. Desweiteren wurden PMMA-Makromonomere synthetisiert, die

während der *n*-BA Homopolymerisation auf dessen Rückgrat gepfropft wurden und bei der anschließenden MMA Polymerisation als Vermittler der beiden Phasen fungieren sollten. Ob die angenommene feine Verteilung des P*n*BA in der PMMA-Matrix, die bei dem Einsatz der Mikroemulsionspolymerisation erzeugt werden sollte, tatsächlich entstanden ist und ob die mechanischen Eigenschaften der Produkte dadurch bereits verbessert wurden oder erst durch die Verwendung des PMMA-Makromonomers als Verträglichkeitsvermittler wird im folgenden Kapitel beschrieben.

## 5 Bestimmung der Materialeigenschaften

Grundlage für eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von PMMA/PnBA Polymerblends ist eine geringe Domänengröße der PnBA Partikel in der PMMA-Matrix. Denn nur bei einer homogenen Verteilung der beiden Polymere ineinander, wird angenommen, daß bei einer Belastung des Materials die Kräfte gleichmäßig von den Elastomerteilchen aufgenommen werden und daraus eine höhere Widerstandskraft resultiert. Bevor die mechanischen Eigenschaften der Polymerblends überprüft werden, muß zunächst die Domänengröße des PnBA geklärt werden. Dazu wurden TEM-Aufnahmen angefertigt, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

### 5.1 Charakterisierung durch TEM

Alle TEM-Aufnahmen dieser Arbeit wurden am IKV (Institut für Kunststoffverarbeitung) der RWTH-Aachen an einem EM 900 Gerät der Firma ZEISS angefertigt. Die Beschleunigungsspannung betrug 80 kV. Der Bildkontrast resultiert aus unterschiedlichen Elektronendichten der Komponenten. Oft bestehen Polymere aus Elementen niedriger Ordnungszahl (C, H, O) mit ähnlichen Elektronendichten.<sup>[63]</sup> Eine Unterscheidung wird erst durch eine selektive Kontrastierung mit einem Schwermetallreagens ermöglicht.

Alle Proben wurden zuerst in Araldit eingebettet, dann Dünnschnitte (90 nm) mit einem REICHERT JUNG Microtom angefertigt und diese auf ein Kupfergrid gelegt. Die Schnitte wurden in einem geschlossenen Gefäß dem Dampf einer 1 %-igen, wäßrigen RuO<sub>4</sub> Lösung 15 min bei Raumtemperatur ausgesetzt. Dabei sollte PnBA wenig und PMMA nicht mit dem RuO<sub>4</sub> reagieren; dies führte zu einer Färbung der PnBA-Phase. Das PnBA wurde nicht, wie zuvor in anderen Arbeiten beschrieben, partiell herausgelöst.<sup>[4,19]</sup> Durch die feine Verteilung des PnBA in der PMMA-Matrix waren keine großen Domänen vorhanden, die durch den Schneidevorgang herausgezogen werden konnten.

Die folgenden Abbildungen zeigen TEM-Aufnahmen verschiedener Blendzusammensetzungen und Blends, die mit PMMA-Makromonomeren hergestellt wurden. Die gewählte 85 000-fache Vergrößerung der Probenschnitte lag nahe der Auflösungsgrenze des TEM-Gerätes. Einige Schnitte wurden aufgrund der starken Belastung durch den energiereichen Elektronenstrahl zerstört. Tabelle 5-1 zeigt eine Übersicht der Blends, von denen TEM-Aufnahmen gemacht wurden.

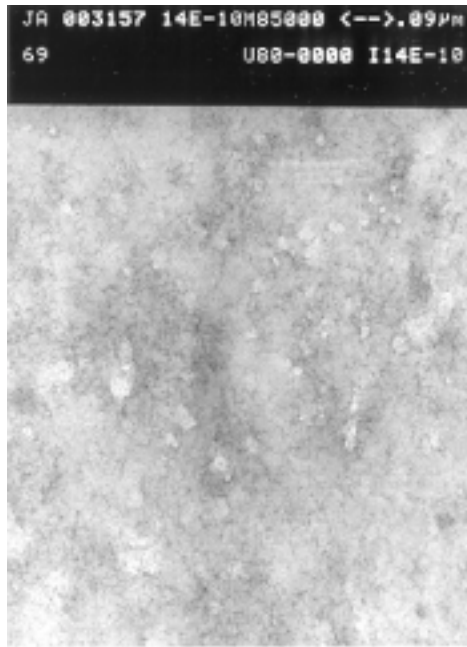
**Tabelle 5-1:** Auflistung der hergestellten Polymerblends, von denen TEM-Aufnahmen gemacht wurden.

Nummerierung der TEM- Aufnahmen	Versuchs-nummer	PMMA/ PnBA <sup>a</sup> wt-%
1	ME 69	95 / 5
2	ME 63	90 / 10
3	ME 64	80 / 20
4	ME65	70 / 30
5	ME68	60 / 40
6	ME 66-2	50 / 50
7	ME 73-1	95/5 [0.10]
8	ME 73-2	70/30 [0.05]
9	ME 73-3	70/30 [0.10]
10	ME 73-4	95/5 [0.05]

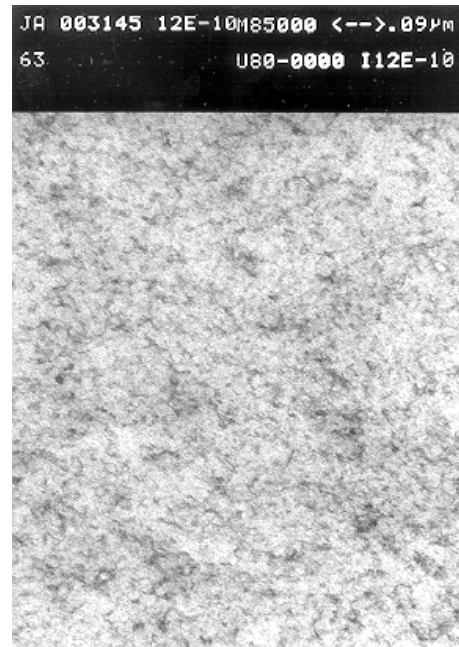
<sup>a</sup> In Klammern befinden sich die Werte der zugegebenen PMMA-Makromonomere in wt-%.

Die Proben 9 und 10 (ME 73-3 und ME 73-4, Tabelle 5-1) fielen aus dem Harz heraus; es konnten keine TEM-Aufnahmen gemacht werden.

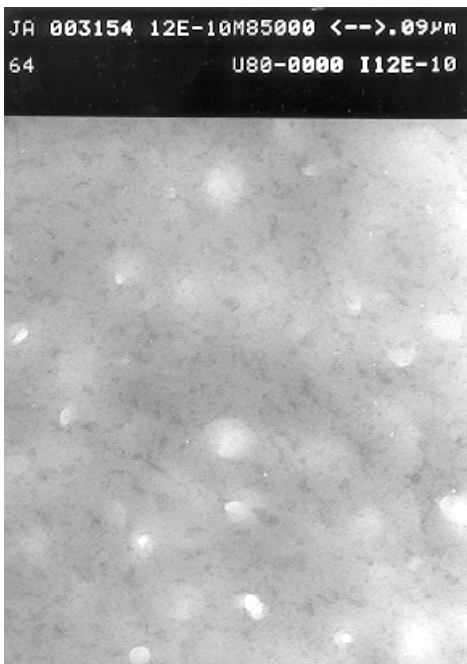
Die folgenden Abbildungen 5-1 bis 5-8 zeigen TEM-Aufnahmen der Polymerblends eins bis acht aus Tabelle 5-1.



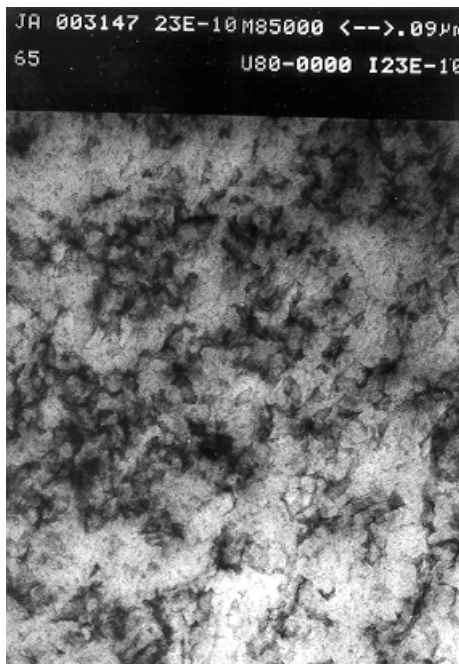
**Abbildung 5-1:** 95/5 Polymerblends (1).



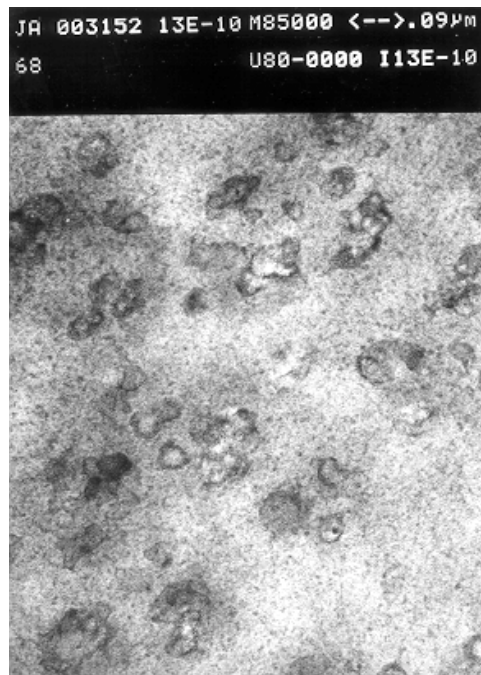
**Abbildung 5-2:** 90/10 Polymerblends (2).



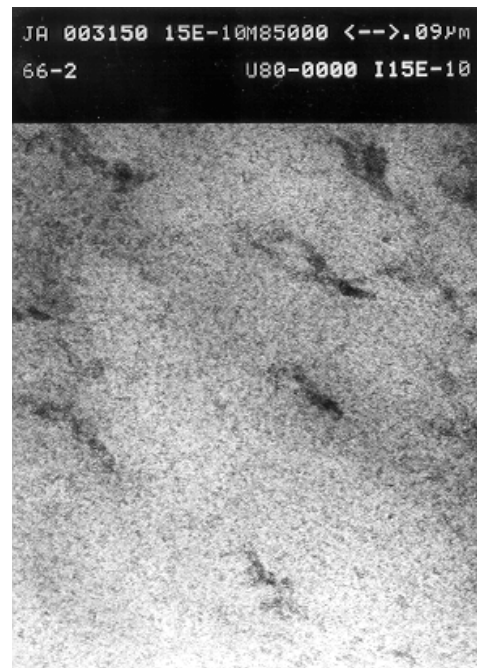
**Abbildung 5-3:** 80/20 Polymerblends (3).



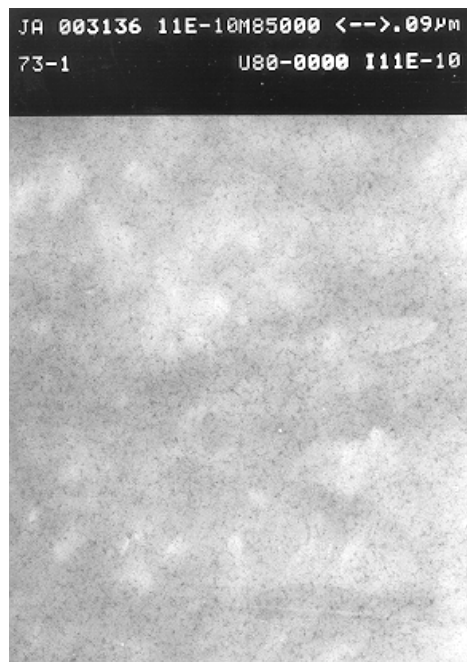
**Abbildung 5-4:** 70/30 Polymerblends (4).



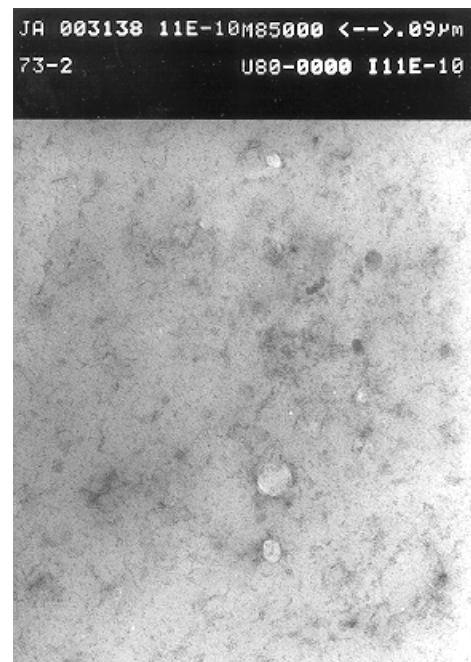
**Abbildung 5-5:** 60/40 Polymerblends (5).



**Abbildung 5-6:** 50/50 Polymerblends (6).



**Abbildung 5-7:** 95/5/10 Polymerblends (7).



**Abbildung 5-8:** 70/30/10 Polymerblends (8).

Die TEM-Aufnahmen entsprechen einer 85 000-fachen Vergrößerung ( $1\text{ cm} \approx 90\text{ nm}$ ). Durch den Fällungsprozeß agglomerierten die Partikel zu größeren Sekundärpartikeln, wie die REM-Aufnahme in Kapitel 4.3.2 zeigt, folglich konnte die Grenze zwischen den einzelnen Partikeln auf den TEM-Aufnahmen nicht lokalisiert werden. Die Struktur auf den Bildern weist auf eine gute Verteilung des *PnBA* in der PMMA-Matrix hin. Abbildung 5-1 zeigt eine TEM-Aufnahme eines 95/5 Blends. Das *PnBA* ist homogen in der PMMA-Matrix verteilt und es ist eine sehr feine Struktur erkennbar. In der Abbildung 5-2 erscheint die Oberfläche der Probe etwas rauher, dennoch liegt dieselbe Struktur vor. Bei dem Vergleich der Abbildungen 5-3 und 5-4 erscheint die Oberfläche des 70/30 Polymerblends grober und unstrukturierter, dies ist ein Hinweis auf die beginnende Phasenumkehr, denn die Eigenschaften des *PnBA* treten immer deutlicher in den Vordergrund. Abbildung 5-3 müßte aufgrund des zunehmenden Elastomeranteils eine ausgeprägtere Struktur als die vorherigen Abbildungen aufweisen; die Oberfläche sieht jedoch heller und glatter aus. Abbildung 5-5 zeigt größere dunkle Stellen, die auf eine Ansammlung der *PnBA* Domänen hinweisen, diese sind bei dem Polymerblend mit einem *PnBA*-Anteil von 50 wt-% (Abbildung 5-6) nicht mehr erkennbar. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Phasenumkehr abgeschlossen ist und das PMMA nicht länger das Matrixpolymer darstellt.

Abbildung 5-7 und 5-8 stellen die Strukturen der Polymerblends mit Makromonomer dar. Die Abbildung 5-7 ist im Vergleich zu Abbildung 5-1 heller und das deutet auf einen noch feineren Aufbau des Blends hin. Der 0.1 wt-%<sup>\*\*\*</sup> Zusatz des PMMA-Makromonomers kann die homogene Verteilung des *PnBA* unterstützen und stabilisieren, daraus kann eine verbesserte Phasenvermittlung geschlossen werden. Dies wird ebenfalls auf der Abbildung 5-8 deutlich, denn die Oberfläche des 70/30 Blends ist erheblich glatter und strukturierter als in Abbildung 5-4 (70/30 Blend ohne PMMA-Makromonomer). Das Makromonomer hat zu einer Verbesserung der gesamten Konstitution des Blends beigetragen und in den Zugversuchen muß überprüft werden, ob sich diese Strukturverbesserung positiv auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt.

---

<sup>\*\*\*</sup> Bezogen auf das Gesamtpolymergewicht in der Mikroemulsion (PMMA und *PnBA*).

## 5.2 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften

Nach der Entwicklung des Verfahrens zur in-situ Herstellung von PMMA/PnBA Polymerblends und der Aufklärung der Verteilung der beiden Phasen ineinander, muß die Qualität des Blends untersucht werden. Das Prüfen der mechanischen Eigenschaften gibt Aufschluß darüber, in wie weit sich diese mit zunehmender Elastomerzugabe verbessern, bei welcher Blendzusammensetzung das Optimum erreicht ist und ob durch das Einbringen der Makromonomere eine zusätzliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt werden konnte.

Es gibt zahlreiche Methoden, um mechanische Eigenschaften von Kunststoffen zu überprüfen, z.B. Schlag-, Biege- oder Zugversuche. Allen gemeinsam sind die Probekörper, an die hohe Anforderungen bezüglich der Abmessung und Fehlerfreiheit gestellt werden, um reproduzierbare und aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Durch Formpressen konnten keine geeignete Probekörper hergestellt werden. Alle Probekörper wiesen zahlreiche Fehlstellen auf und konnten nicht verwendet werden. Der Herstellungsprozeß der Probekörper ist für deren spätere Qualität von großer Bedeutung. Die hohe Qualität der Probekörper ist wiederum besonders wichtig, um eine möglich hohe Aussagekraft aus den erhaltenen Ergebnisse der jeweiligen Prüfmethode der mechanischen Eigenschaften ziehen zu können. In vorangegangenen Doktorarbeiten wurden die Probekörper durch Formpressen erhalten. Durch die Abweichungen im Herstellungsprozeß können die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nicht mehr mit denen früherer Arbeiten verglichen werden.

In der Technik wird meistens das Spritzgießen zur Herstellung von Probekörpern angewendet. Die kleinsten Mengen erfordern jedoch Polymermengen im kg-Maßstab. Das Kunststoffinstitut der RWTH-Aachen entwickelte eine Mikrospritzgußmaschine, mit der geringe Mengen Material (40 g) zu Mikroschulterzugstäben verarbeitet werden können. Bei dieser Maschine erfolgt ein kontinuierlicher Übergang vom Abschnittsquerschnitt zum Querschnitt des Probekörpers, wodurch ein gleichmäßiges Einfließen der Masse in die



Form gewährleistet wird. Dabei wird der Fließweg der Schmelze so kurz wie möglich gehalten, um ein unkontrolliertes Abkühlen der Schmelze zu verhindern.

Schwierigkeiten bei der Herstellung der Probestäbe traten durch die geringe Teilchengröße (50 nm) der durch Mikroemulsionspolymerisation entstandenen Polymerblends auf. Die feinen Körner wurden von der Schnecke der Spritzgußmaschine nicht eingezogen; Versuche die Proben zu tempern oder durch Lösungsmittel (Aceton oder THF) gröbere Agglomerate zu bilden, führten nicht zum gewünschten Erfolg. Die gebildeten Agglomerate wurden durch den Druck der Schnecke auf die ursprüngliche Größe zerkleinert.

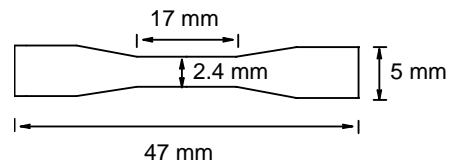
In der Industrie werden in Spritzgußmaschinen überwiegend Granulate verarbeitet, die durch spezielle Granuliermaschinen hergestellt werden. Dazu wird das für die Verarbeitung ungünstige Pulvermaterial durch Plastifizieren, Umformen und Schneiden in eine definierte Abmessung (Granulat) gebracht, welches ein weitaus günstigeres Einzugsverhalten besitzt. Diese Verfahren eignet sich nur für große Mengen, konnte also zur Lösung des vorliegenden Problems nicht herangezogen werden. In Anlehnung an die Technik des Granulierens, bei der das Polymer aufgeschmolzen wird, wurden die Blendproben in kleine Aluminiumschalen gefüllt und im Vakuumtrockenschrank (Vermeidung des oxidativen Abbaus der Polymere) auf 220 °C bis zum Einsetzen der Schmelze (nach ca. 15 min) erwärmt. Danach wurden die Platten auf –196 °C heruntergekühlt, grob zerbrochen und anschließend in einer Ultrazentrifugalmühle bei 14 000 U min<sup>-1</sup> auf eine Korngröße von 2 mm zerkleinert. Die so erhaltenen Materialien konnten in der Mikrospritzgußmaschine verarbeitet werden.<sup>†††</sup>

Ursprünglich sollte der Schmelzzustand der Polymerblends nur bei der Herstellung der Zugstäbe durchlaufen werden und nicht zusätzlich zum Granulieren, um nicht die Morphologie des Polymerblends zu zerstören und keine späteren Rückschlüsse auf die primäre Morphologie zu ermöglichen. Bei dem ersten Schmelzvorgang verbleibt das Polymer jedoch nur für einen kurzen Zeitraum im Trockenschrank, wodurch das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht wurde und die Morphologie erhalten blieb.

---

<sup>†††</sup> Die Einstellungen befinden sich in Tabelle 9-7 und 9-8 im Anhang.

Aus jeder Polymerblendprobe konnten mindestens 11 Mikroschulterzugstäbe (Abbildung 5-9) erhalten werden, wobei die ersten und letzten Stäbe, zum einen da nach jeder Probe die Maschine mit PMMA gereinigt wurde und somit die ersten Stäbe mit PMMA verunreinigt waren, zum anderen die letzten Probekörper aufgrund der hohen Temperaturen von 220 °C und der langen Verweilzeit deutlich verfärbt waren, verworfen wurden. Die Abmessungen der Mikroschulterzugstäbe unterliegen keiner DIN Norm, aus diesem Grund liefern die Ergebnisse keine eindeutigen quantitativen, sondern qualitative Aussagen über die Eigenschaften der Blends. Untersuchungen über quantitative Rückschlüsse sind seitens der RWTH-Aachen nicht abgeschlossen.



**Abbildung 5-9:** Abmessungen der Mikroschulterzugstäbe,  $d = 1$  mm.

In den vorangegangenen Doktorarbeiten<sup>[4, 19]</sup> wurden die mechanischen Eigenschaften der Polymerblends mittels Schlägzähigkeitsmessungen nach Charpy überprüft.<sup>[64]</sup> Aufgrund der hohen Streuung der Meßdaten, der schlechten Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse und der mangelhaften Qualität der Probekörper durch das Formpressen wurden keine Schlagzähigkeitsmessungen durchgeführt; statt dessen wurde das Verfahren der Zugprüfung verwendet. Im folgenden wird dieses Verfahren genauer beschrieben.

## Zugversuch

Neben Biege- und Schlagversuchen, zählt der Zugversuch zu den aussagekräftigsten Prüfungen der mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen. Hierbei wird das Verhalten von Formmasse-Probekörpern (Schulterstäbchen) bestimmt. Diese werden bei gleichbleibender Geschwindigkeit bis zum Reißen gereckt. Für die spätere Auswertung müssen mindestens fünf Probekörper mit hoher, gleicher Güte vermessen werden.

Der Elastizitätsmodul  $E$  ist der Quotient der auf den Anfangsquerschnitt bezogenen Kraft  $\sigma$  und der durch sie bewirkten Längenänderung der Meßstrecke  $\Delta l/l = \varepsilon$  im Anfangsbereich der Kurve. In diesem Bereich, der auch der Hooksche Bereich genannt wird, ist die Kraft

der Längenänderung (Dehnung) proportional. In diesem Bereich wird das Material ausschließlich elastisch verformt.

Oberhalb einer bestimmten Spannung (Streckspannung) geht das Material bei der Entlastung aus der Zugmaschine nicht vollständig in seine ursprüngliche Form zurück. In diesem Bereich unterliegt das Material einer elastischen und einer plastischen Verformung. Der Übergang vom Hookschen Bereich wird Streckgrenze genannt.

Jenseits der Streckgrenze beginnt das Material zu fließen oder in seiner harten äußeren Phase zu reißen (wie beim HIPS); bei steigender Spannung nimmt die Dehnung, wenn auch nicht so stark wie im Hookschen Bereich, zu (Beginn der plastischen Verformung). Haben sich im ersten Fall die Makromoleküle umorientiert oder hat im zweiten Fall die elastische Phase die Zugspannung aufgenommen, so verläuft die Kurve bis zum entgültigen Reißen weiter. Dieser Bereich, von der Streckspannung bis zum Reißen, wird eher als Sicherheitsbereich für die Anwendung eines Material angesehen, denn ein derart beanspruchtes Formteil hat sich bis zur Unbrauchbarkeit verformt, ist aber noch nicht gebrochen (Abbildung 5-10).

Werte, die durch Zugversuche erhalten werden, ändern sich mit der Prüftemperatur und infolge der plastisch-elastischen Natur von Thermoplasten auch mit der Geschwindigkeit, mit der die Proben in der Zugmaschine auseinander gezogen werden (Prüfgeschwindigkeit). Mit höheren Prüfgeschwindigkeiten nehmen die Festigkeitswerte zu und die Dehnung ab.<sup>[65, 66, 67]</sup>



**Abbildung 5-10:** Schematische Darstellung eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms.<sup>[68]</sup>

## Polymerblends

Bei Polymerblends nimmt der Elastizitätsmodul mit steigendem Elastomeranteil ab. Bei Belastung der Probe kommt es zum Aufbau von Spannungszonen um eingeschlossene Partikel (Domänen). Innerhalb der Zonen können Crazes oder auch Mikrorisse mit Hohlräumen gebildet werden, in deren Zentrum sich die rißinitiiierenden Partikel befinden. Um hohe Schlagfestigkeiten oder niedrige Elastizitätsmodule zu erreichen, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Keine Defekte und Strukturunregelmäßigkeiten der Probekörper
- Hohe Steifigkeit der Polymere
- Vermeidung von Rißbildung und Rißausbreitung bei Beanspruchung

Alle diese Bedingungen werden von Polymerblends erfüllt. Die besten Werte für Zugversuche werden im allgemeinen mit Zusätzen von 10 bis 30 % Elastomergehalt erreicht. Höhere Anteile führen zu einem starken Abfall des *E*-Moduls.

Für eine Optimierung der mechanischen Eigenschaften müssen bestimmte Strukturparameter erfüllt sein:

- Der Elastomeranteil darf einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten, um die Dispersität der Elastomerphase zu gewährleisten
- Der Abstand der Modifikatorteilchen voneinander (IPD interparticle distance) soll möglichst gering sein
- Die Kautschukpartikel sollen eine möglichst gute Haftung an der Matrix haben. Schwach gebundene Elastomerteilchen sind mechanisch äquivalent mit einem Loch in der Matrix und führen bei Belastung zu einer ungünstigen Spannungsverteilung, die das Entstehen eines Risses fördert.

Der Grund für das spätere Auftreten von Brüchen bei kautschukmodifizierten Polymersystemen wird im folgenden beschrieben.

Nach der Multiple Crazing Theorie von BUCHNALL und SMITH initiieren und kontrollieren Elastomerteilchen bei Zugbelastung das Wachstum von Crazes. Diese werden bevorzugt am Ort der größten Spannung gebildet: am Äquator der kugelförmigen Elastomerteilchen. Von dort aus pflanzen sich die Spannungsrisse nach außen fort, immer senkrecht zur größten Spannung. Das Wachstum stoppt entweder, wenn die Spannung an der Spitze eines Crazes unter den Wert, der für die Rißfortpflanzung nötig ist, absinkt oder wenn ein Craze auf ein Elastomerteilchen trifft. Elastomerteilchen überbrücken mikroskopische Bruchstellen und ermöglichen die Bildung vieler kleiner Crazes statt eines makroskopischen Risses.

Im HIPS-System wurden bei mikroskopischen Untersuchungen Risse von 50  $\mu\text{m}$  gefunden, während sie bei dem nichtmodifizierten Polystyrol einige Millimeter betrugen. Das Material kann eine wesentlich länger andauernde und höhere Zugbelastung aushalten, bevor es bricht. Da aber nicht immer Crazes beobachtet werden, wurde 1965/66 von NEWMAN und STRELLA die Shear-Yielding Theorie eingeführt. Diese geht davon aus, daß bei mechanischer Beanspruchung in der Nähe von Einschlüssen triaxiale Spannungen auf die Matrix ausgeübt werden, die zu einer lokalen Absenkung der Glasstemperatur an den Spannungsstellen führen. Die kritische Spannung für die Scherdeformation kann unter die für die Spannungsrißbildung absinken; als Folge davon wird die Matrix deformiert. Diese Deformation findet vor allem in der Nähe der Elastomerteilchen statt, im allgemeinen treten Crazebildung und Shear Yielding bei mechanischer Belastung aber meist gleichzeitig auf.<sup>[1]</sup>

Am IKM (Institut für Kunststoffe im Maschinenbau) der Universität Essen sollten von jeder Probe (Tabelle 5-2 a und b) mindestens 5 Zugstäbe an der Universalzugmaschine der Firma UTS vermessen werden. Zunächst erfolgten die Zugversuche bei Raumtemperatur mit einer Zuggeschwindigkeit, mit der die Stäbe in der Maschine gezogen wurden, von  $0.3 \text{ mm min}^{-1}$ . Dabei stellte sich jedoch heraus, daß die Werte der  $E$ -Module aus den Zugversuchen mit Stäben aus reinem PMMA und aus einem Polymerblend mit 5 wt-% PnBA, nicht weit genug auseinander lagen, um eine endgültige Aussage über die Qualität der mechanischen Eigenschaften der Polymerblends treffen zu können. Da durch eine Erhöhung der Zuggeschwindigkeit verbunden mit einer Erniedrigung der Temperatur die

Sprödigkeit der Probe heraufgesetzt wird, kann der Unterschied bei den Zugversuchen eines Probestabes, der nur aus PMMA besteht, im Vergleich zu einem, der 5 wt-% PnBA enthält, prägnanter hervortreten und die Änderung der mechanischen Eigenschaften verdeutlicht werden. Bei Polymerblends sollte das PnBA über einen weiten Temperatur- und Zuggeschwindigkeitsbereich hin elastischer bleiben. Dies hätte zur Folge, daß der Zugstab erst bei höheren Dehnungswerten reißt und die Steigung, der Elastizitätsmodul, bei höheren Elastomeranteilen erniedrigt wird. Aus diesen Gründen wurde die Zuggeschwindigkeit auf  $100 \text{ mm min}^{-1}$  erhöht und die Temperatur auf  $-40 \text{ °C}$  erniedrigt. Dabei riß der Probestab bereits innerhalb der Einspannung und so wurde schließlich die Geschwindigkeit auf  $25 \text{ mm min}^{-1}$  und die Temperatur auf  $-20 \text{ °C}$  eingestellt und nicht mehr verändert.

**Tabelle 5-2:** Mittelwerte der gemessenen Elastizitätsmodule  $E$  in  $[\text{N mm}^{-2}]$ .<sup>†††</sup>

a)

PMMA BASF	ME 56 PMMA (Regler)	ME 59 95/5 (Regler)	ME 69 95/5 (ohne Regler)	ME 63 90/10	ME 64 80/20	ME 65 70/30
4332	4113	3882	3899	3529	3491	2096

b)

ME 59 95/5 (Regler)	ME 69 95/5 (ohne Regler)	ME 73-4 95/5/0.05 <sup>a</sup>	ME 73-1 95/5/0.10 <sup>a</sup>	ME 65 70/30	ME 73-3 70/30/0.05 <sup>a</sup>	ME 73-2 70/30/0.10 <sup>a</sup>
3882	3899	3203	3339	2096	2033	2128

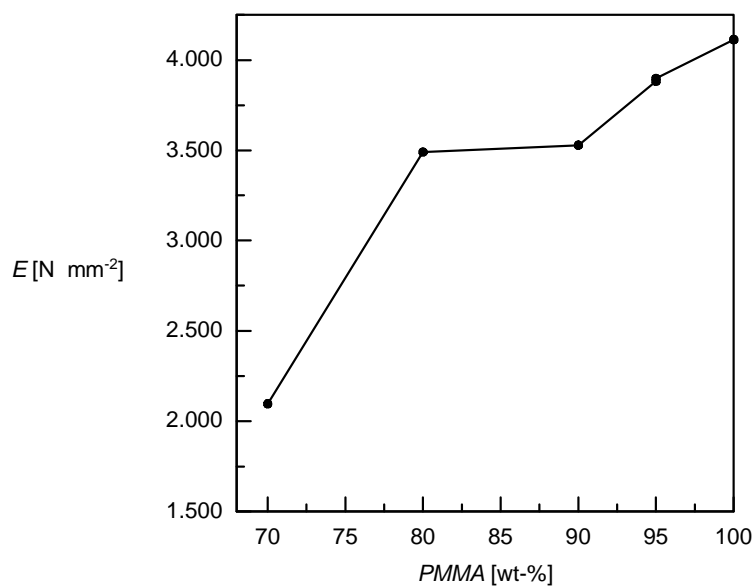
<sup>a</sup> Blendzusammensetzung: PMMA/PnBA/PMMA Makromonomer. Siehe dazu Tabelle 4-9 und 4-10 im Anhang.

Zum Vergleich wurde auch das PMMA der BASF ( $M_n = 5.56 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w = 9.94 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D = 1.8$ ) vermessen. Es wurden PMMA, bei dem die Molmasseneinstellung mit Reglerzugabe ( $0.0163 \text{ g mol}^{-1}$ ) erfolgte<sup>§§§</sup>, und PMMA/PnBA Polymerblends mit einer Zusammensetzung von 95/5 untersucht. Bei der Herstellung von ME 59

<sup>†††</sup> Die vollständige Tabelle (9-9) befindet sich im Anhang.

<sup>§§§</sup> Die Molmasse entspricht dem PMMA ME 06 aus der Tabelle 9-5.

wurde für beide Polymere die entsprechende Reglermenge zugegeben und für die Herstellung von ME 69 wurde gänzlich auf Regler verzichtet (siehe hierzu Tabelle 4-3), um den Einfluß der Molmassen zu überprüfen (siehe Kapitel 4.3.2). Um einen besseren Überblick zu erhalten, wurden die beiden Polymerblends mit einer Zusammensetzung von 95/5 und 70/30 in der Tabelle 5-2 b (grau gekennzeichnet) mit aufgeführt. Auf diese Weise können nicht nur die  $E$ -Modul Werte der Blends, die mit Makromonomer hergestellt wurden (ME 73-1 bis 73-4), verglichen werden, sondern alle Blends mit einem  $PnBA$  Gehalt von 5 wt-% bzw. 30 wt-%.



**Abbildung 5-11:** Auftragung  $E$ -Modul gegen PMMA-Gehalt in wt-%.

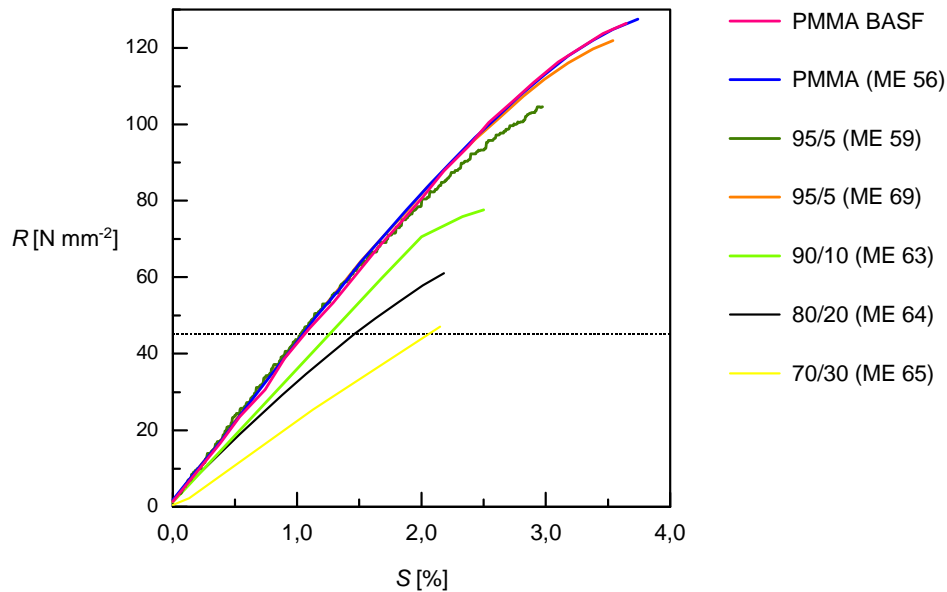
Abbildung 5-11 zeigt die Auftragung der  $E$ -Moduls gegen den PMMA-Gehalt. Bis 10 wt-%  $PnBA$  fällt der  $E$ -Modul nahezu linear ab, bis 20 wt-% unterscheiden sich die Werte nur geringfügig. Danach fällt der  $E$ -Modul auf 2096 N · mm<sup>-2</sup>. Die große Differenz zum  $E$ -Modul des reinen PMMA (4113 N · mm<sup>-2</sup>) deutet auf eine beginnende Phasenumkehr hin. Bei dem Übergang zu einer kontinuierlichen Struktur liegen die Materialeigenschaften nicht mehr auf Seiten des PMMA, die Grenzen der Eigenschaften von PMMA und  $PnBA$  beginnen zu verschwimmen.

Abbildung 5-12 zeigt den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven der Polymerblends ohne PMMA-Makromonomer; zum Vergleich wurde das PMMA der BASF mit aufgeführt. Die Kurven des hergestellten PMMA und des Polymerblends mit einer Zusammensetzung von 95/5 (ME 59) zeigen nahezu identische Verläufe. Wie aus Tabelle 5-2 a hervorgeht, in Abbildung 5-12 jedoch kaum erkennbar ist, unterscheiden sich die Anfangssteigungen (*E*-Module). Die Bruchdehnung des 95/5 Blends (mit Regler) ist erkennbar kürzer als die der reinen PMMA Zugstäbe und der Kurvenverlauf des 95/5 Blends (ohne Regler) zeigt eine deutlich verkürzte Bruchdehnung. Dies kann mit der Entstehung eines Mikrogels bei der *PnBA* Herstellung ohne Reglerzugabe begründet werden. Denn das MMA ist nicht mehr in der Lage das *PnBA* in den Micellen zu lösen, die Molekülketten beider Polymere können sich nicht verschlaufen und liegen nebeneinander vor. Dadurch wird, im Vergleich zum 95/5 Blend mit Regler, die Verteilung der beiden Phasen beeinträchtigt und die Zugfestigkeit verschlechtert. Mit weiter ansteigendem *PnBA* Gehalt brechen die Stäbe bei immer kürzer werdenden Dehnungen. An der Streckgrenze endet der elastische Bereich der Polymere und der plastische Bereich beginnt. Dieser Übergang hängt stark von der Zusammensetzung der Proben ab, deren Streckgrenze sich mit zunehmendem Elastomergehalt zu niedrigeren Spannungswerten verschiebt. Für PMMA liegt diese bei ca.  $105 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ , für den 95/5 Blend mit Regler bei  $98 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ , bei dem 95/5 Blend ohne Regler bei  $80 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ , bei 90/10 bei  $70 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  und bei 80/20 bei  $40 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ . Der Kurvenverlauf des Blends mit der 70/30 Zusammensetzung zeigt keinen nicht linearen Bereich und somit verhält sich das Material elastisch, bis es bei einer Dehnung von 2 % bricht. Der plastische Bereich, der als Sicherheitsbereich verwendet wird, tritt nicht auf.

Bei der Betrachtung der Kurvenverläufe bei einer konstanten Spannung von  $45 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  ist zu erkennen, daß die Dehnung mit steigendem *PnBA* Gehalt zunimmt. Während zwischen den beiden PMMA Proben und den beiden *PnBA* Proben kaum erkennbare Unterschiede zu verzeichnen sind (Dehnung ca. 1 %), erfolgt bei einem *PnBA* Gehalt von 10 wt-% eine 20 %-ige Steigerung der Dehnung (1.2 %). Bei weiterem Anstieg der Elastomerkomponente auf 20 bzw. 30 wt-% erfolgt eine 14 %-ige bzw. 30 %-ige Steigerung der Dehnung auf 1.4 bzw. 2.0 %. Daraus resultiert eine Verdopplung der Dehnung vom



PMMA zum 70/30 Polymerblend bei einer Zugspannung von  $45 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ , einer Zugtemperatur von  $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und einer Zuggeschwindigkeit von  $25 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

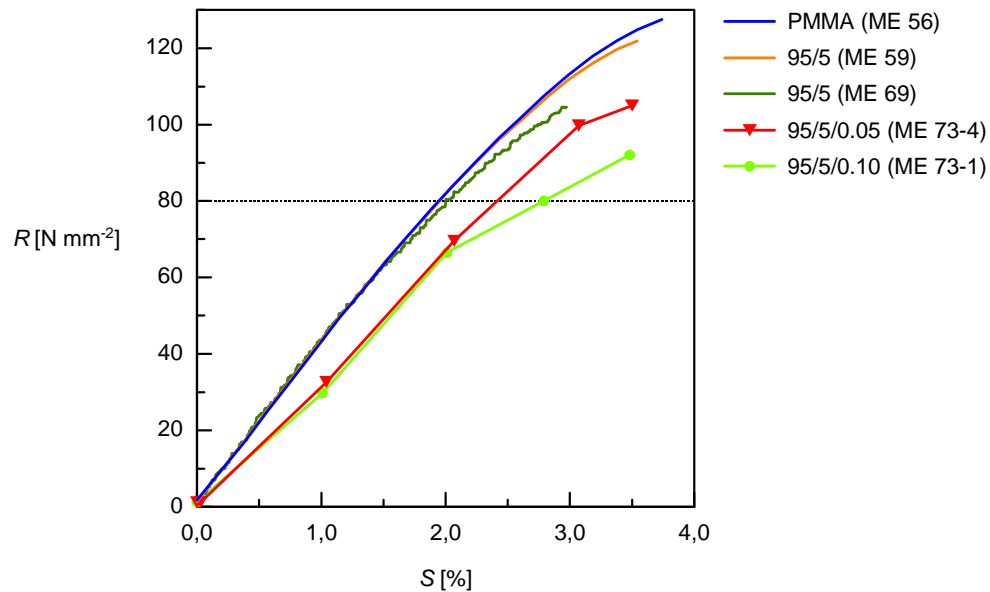


**Abbildung 5-12:** Spannungs-Dehnungskurven der Polymerblends ohne PMMA-Makromonomer, wobei R die Zugspannung und S die daraus resultierende Dehnung des Zugstabes darstellt (Tabelle 5-2 a).

Abbildung 5-13 vergleicht die Spannungs-Dehnungskurven des PMMA mit den hergestellten 95/5 Polymerblends, mit und ohne PMMA-Makromonomer. Mit Ausnahme des 95/5 Blends ohne Regler weisen alle anderen Blends nahezu die gleiche Bruchdehnung von ca. 3.5 % auf, die Kurvenverläufe sind jedoch unterschiedlich.

Wie aus Tabelle 5-2 b hervor geht, werden die Werte des  $E$ -Moduls mit der Zugabe des PMMA-Makromonomers kleiner, das Material also elastischer. Während die ersten drei Kurven im Hookschen Bereich nahezu identische Verläufe aufweisen, liegen die beiden Kurven der Blends, die Makromonomer beinhalten, weit darunter. Entlang der Hilfslinie bei  $80 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  wird deutlich, daß die Zugdehnung mit dem Anstieg des PMMA-Makromonomer Gehaltes zunimmt. Bei gleicher Zugspannung erfolgt eine Erhöhung der Dehnung um ca. 50 %, von 1.9 (bei 95/5 mR) auf 2.9 % (bei 95/5/10). Für den 95/5/5 Polymerblend liegt die Zugdehnung zwischen den beiden anderen. Der elastische Bereich für

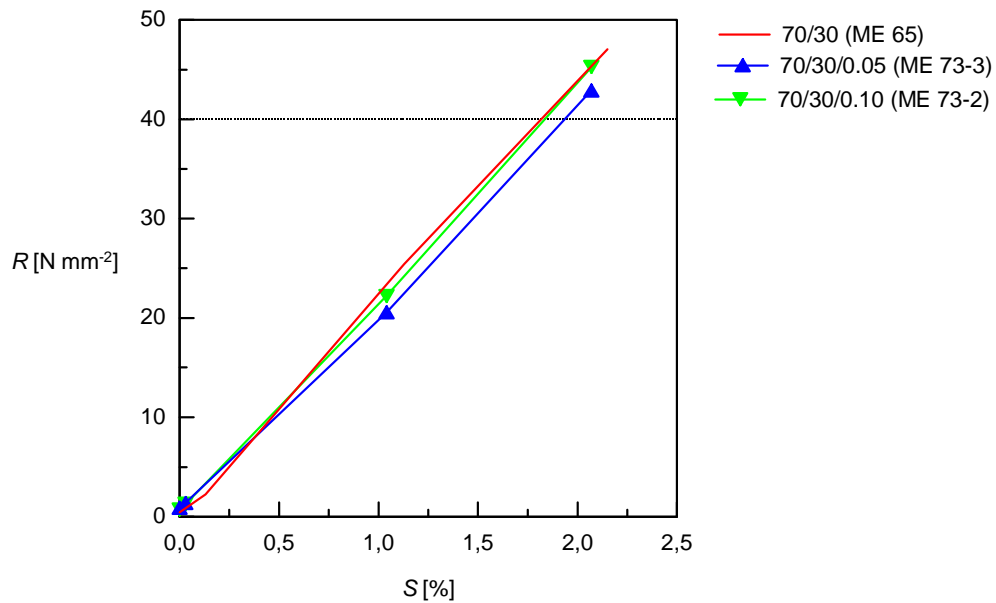
dieses Blend endet bei ca.  $100 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  und liegt somit weit über der Streckgrenze für das Blend mit höherem Makromonomer-Anteil, die bereits bei  $65 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  erreicht ist.



**Abbildung 5-13:** Spannungs-Dehnungskurven des PMMA sowie der 95/5 Polymerblends mit und ohne PMMA-Makromonomer (Tabelle 5-2 b).

Abbildung 5-14 zeigt die Spannungs-Dehnungskurven der 70/30 Polymerblends mit und ohne Makromonomer. Alle drei Kurven zeigen ähnliche Verläufe und weitaus niedrigere Werte der Bruchdehnung (2 %) als in Abbildung 5-13 für die 95/5 Blends aufgeführt.

Der Hooksche Bereich wird in allen drei Fällen nicht verlassen, so daß das Material keiner plastischen Verformung unterliegt, da es im Vorfeld bricht. Durch die Zugabe der Makromonomere konnte keine wesentliche Verbesserung des Bruchverhaltens erzielt werden. Bei konstanter Schubspannung von  $40 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  weist der 70/30/10 Blend eine etwas erhöhte Dehnung auf, die jedoch nur bei 0,25 % liegt.



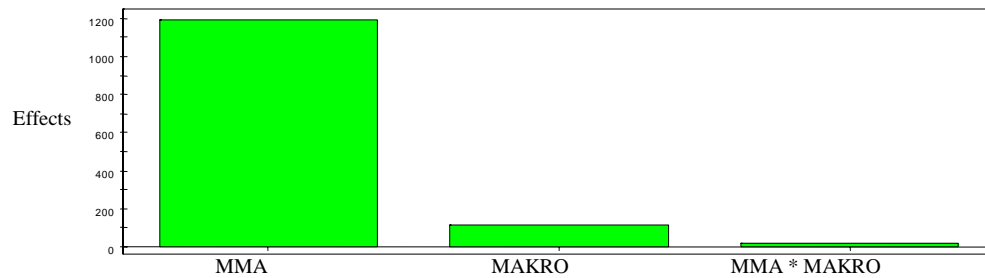
**Abbildung 5-14:** Spannungs-Dehnungskurven der 70/30 Polymerblends mit und ohne PMMA-Makromonomer (Tabelle 5-2 b).

Abschließend läßt sich bemerken, daß die Struktur der Polymerblends mittels TEM-Aufnahmen aufgeklärt worden ist und sich herausgestellt hat, daß das PnBA sehr fein in der PMMA-Matrix verteilt vorliegt, die Struktur der Blends, die mit PMMA-Makromonomer hergestellt wurden, weist auf eine noch homogenere Struktur hin. Allerdings konnte bei den Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften in Zugproben nicht die erwartete Wirksamkeit der PMMA-Makromonomere als Verträglichkeitsvermittler beobachtet werden. Wären die beiden Polymerphasen optimal durch die Anwesenheit des Makromonomers verankert, würde der Bruch der Stäbe erst bei viel höheren Dehnungswerten erfolgen. Die Wirksamkeit der Pfropfungen wird im folgenden durch die Auswertung der Versuche aus der faktoriellen Planung durch das Softwarepaket MODDE 5.0 genauer analysiert.

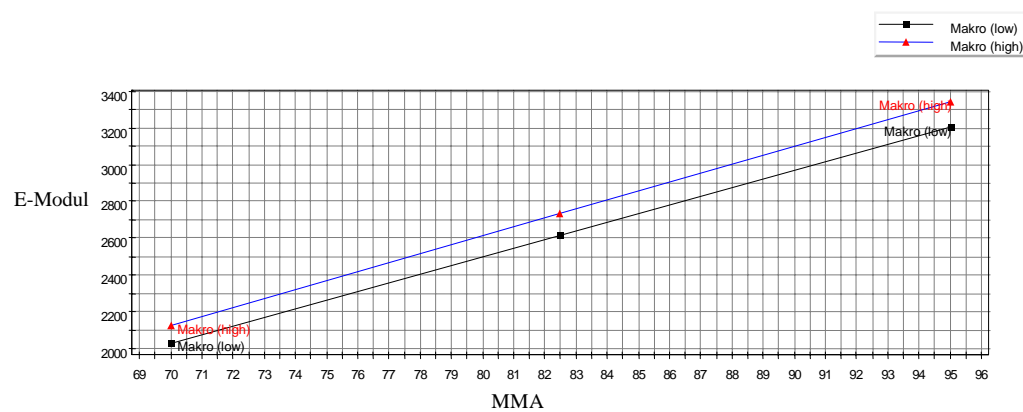
### 5.3 Ermittlung der Wirksamkeit der Makromonomere als Verträglichkeitsvermittler

Wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben erfolgte die Auslegung der Versuche nach einen vollständigen Versuchsplan mit zwei Faktoren, woraus vier Versuche resultierten. Als Zielgrößen

wurden gewählt:  $E$ -Modul und Längenänderungen bei konstanter Zugspannung ( $40 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ). Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Softwarepakets MODDE 5.0. Im folgenden werden die Ergebnisse der Versuchsplanung graphisch dargestellt. Bei allen Ergebnissen lag der Regressionskoeffizient nahe eins.



**Abbildung 5-15:** Effekte des MMA, PMMA-MM Gehalts (wt-%) und der Wechselwirkung beider auf die Zielgröße  $E$ -Modul.

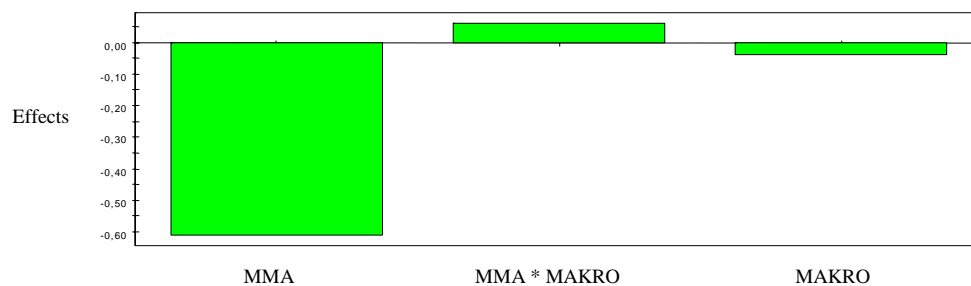


**Abbildung 5-16:** Auftragung des Einflusses der Wechselwirkung von MMA und PMMA-MM auf die Zielgröße  $E$ -Modul.

Die Diagramme  $E$ -Modul vs PMMA-MM-Gehalt und  $E$ -Modul vs MMA-Gehalt in Abhängigkeit der jeweiligen anderen Variable zeigen ebenfalls lineare Verläufe und wurden nicht aufgeführt.

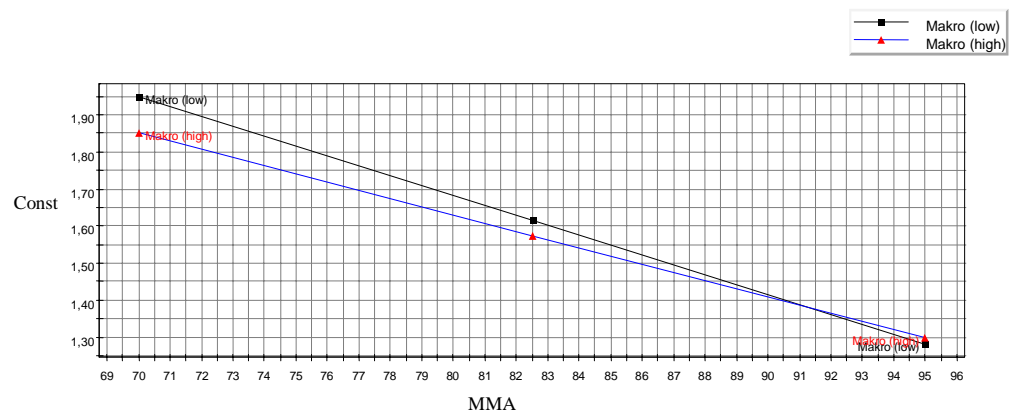
In Abbildung 5-15 sind die Effekte des MMA, PMMA-MM-Gehalts (wt-%) und der Wechselwirkung beider auf die Zielgröße  $E$ -Modul dargestellt. Durch die Anhebung des MMA-Gehalts wird der Wert des  $E$ -Modul stark erhöht, während der positive Effekt des Makromonomers weitaus geringer ausfällt. Die Wechselwirkung zwischen beiden Variablen wirken sich kaum auf die Änderung der Zielgröße aus.

Abbildung 5-16 zeigt den direkten, linearen Einfluß zwischen den unterschiedlichen Niveaus der beiden Variablen auf den  $E$ -Modul. Grundsätzlich verringert sich mit abnehmendem MMA-Anteil und Makromonomer-Gehalt der  $E$ -Modul. Die beiden Graphen liegen nahe beieinander, was auf den geringen Einfluß der Makromonomere und die sich daraus ergebene schwache Wechselwirkung zurückzuführen ist.



**Abbildung 5-17:** Effekte des MMA, PMMA-MM und der Wechselwirkung beider auf die Zielgröße Längenänderung bei konstanter Zugspannung ( $40 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ )  $(\Delta l/l)_{40 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}}$ .

Die MMA Menge übt einen ausgeprägten negativen Einfluß auf die Längenänderungen bei konstanter Zugspannung ( $40 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ) aus; das PMMA-Makromonomer zeigt gleichermaßen einen, wenn auch geringen, Einfluß auf die Zugdehnung (Abbildung 5-17). Der Effekt der Wechselwirkung beider Variablen ist geringfügig höher als der des Makromonomeren, zeigt aber in die positive Richtung. Folglich wird die Längenänderung mit abnehmendem MMA-Gehalt (steigendem PnBA-Anteil) zu höheren Werten und mit zunehmender Menge an PMMA-Makromonomer zu niedrigeren Werten verschoben (Abbildung 5-18)



**Abbildung 5-18:** Auftragung der Wechselwirkung von MMA und PMMA-MM auf die Zielgröße

$(\Delta l/l)_{40 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}}$

## 6 Wirtschaftliche Aspekte

### 6.1 Emulsionszerstörung

Die Herstellung von Polymeren mittels Mikroemulsionspolymerisation bietet viele Vorteile, wie z.B. die sehr geringe Partikelgröße, die enge Verteilung und die hohen Umsätze und Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Mikroemulsionspolymerisation bietet eine Alternative zu anderen Verfahren, wie Suspensionspolymerisation oder Emulsionspolymerisation. Nachteilig wirken sich nur die hohen Emulgatorkonzentrationen und Probleme bei der Gewinnung des Polymeren aus der sehr stabilen Mikroemulsion aus.

Aufgrund der hohen Konzentrationen an Emulgator (6,6 wt-% im Vergleich zu 6 wt-% Monomer) und der noch höheren Menge an Methanol (3 bis 4 facher Überschuß) für die Standardausfällung, ist die Herstellung von Polymeren und Polymerblends mittels Mikroemulsionspolymerisation für eine technische Verwendung bislang wenig interessant. Aus diesem Grund wurden Versuche unternommen eine ökonomischere und auch ökologischere Lösung zu finden, um das Polymer aus der Emulsion und eventuell den Emulgator aus der wäßrigen Phase zu gewinnen. Dazu boten sich Gefriertau-Zyklen an, mit anschließender Zentrifugation und Waschen mit Wasser, um den Emulgator zu entfernen. Mittels Leitfähigkeitsmessung wurde der Emulgatorgehalt der wäßrigen Phase nach dem Zentrifugieren bestimmt.

**Tabelle 6-1:** Leitfähigkeitsmessung.

RO-Wasser	Wäßrige Phase	Unpolymerisierte ME	Polymerisierte ME
2.2 $\mu\text{S}$	$5 \cdot 10^3 \mu\text{S}$	$5 \cdot 10^3 \mu\text{S}$	$5 \cdot 10^3 \mu\text{S}$

Zuerst wurde die Anzahl der Gefriertau-Zyklen bis zur Zerstörung der Emulsion bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Im Anschluß daran wurde das als Bodensatz vor-

handene Polymer von der wäßrigen Phase vollständig durch Zentrifugieren mit hoher Geschwindigkeit ( $4000 \text{ U min}^{-1}$ ) abgetrennt. Die wäßrige überstehende Emulgatorlösung wurde abdekantiert und die Leitfähigkeit gemessen; das Polymer mit VE-Wasser aufgeschlämmt, um weiteren Emulgator zu lösen, und erneut zentrifugiert. Blieb die Leitfähigkeit konstant und hatte diese den Wert des VE-Wassers erreicht, wurde der Emulgator vollständig aus dem Polymer entfernt. Das Polymer wurde getrocknet und anschließend NMR spektroskopisch untersucht.

Es gibt bereits Anlagen, die ermöglichen eine Emulsionen kontinuierlich durch Kühlung und gleichzeitiges Entfernen des Wassers (über ein Gewebiband) zu zerstören. Aufgrund der hohen thermodynamischen Stabilität der Mikroemulsionen, reicht jedoch ein einziger Gefriertau-Zyklus nicht aus, um die Emulsion vollständig zu zerstören. Die Partikel sind so klein, daß das Gewebe eine sehr geringe Maschenweite aufweisen müßte, um das Polymer zurückzuhalten, das Wasser aber durchzulassen.

## 6.2 Experimentelles

Die Gefrierversuche wurden bei  $-10^\circ\text{C}$ ,  $-20^\circ\text{C}$  und  $-30^\circ\text{C}$  in einem Kryostaten der Firma HAAKE mit Kühlzelle durchgeführt. Es wurden 30 mL Mikroemulsion in ein schmales Becherglas gefüllt und in die Kühlzelle gehängt. Die Zeit bis zum vollständigen Einfrieren betrug für  $-10^\circ\text{C}$  fünf Stunden, die Emulsion konnte jedoch nicht vollständig zerstört werden. Nach fünf Gefriertau-Zyklen hatte sich ein leichter Bodensatz gebildet, die Emulsion blieb erhalten. Für  $-20^\circ\text{C}$  waren drei Stunden zum Einfrieren nötig und nach fünf Gefriertau-Zyklen und einem 24 h Versuch wurde die Emulsion nicht völlig zerstört. Bei  $-30^\circ\text{C}$  waren zwei Stunden Gefrierzeit nötig und nach vier Gefriertau-Zyklen war die Emulsion vollständig zerstört.

Die Lösung wurde mit dem Bodensatz in Zentrifugengläser umgefüllt und bei  $4000 \text{ U min}^{-1}$  15 min zentrifugiert. Die oben stehende wäßrige Lösung wurde abpipettiert, die Leitfähigkeit gemessen und der Bodensatz mit frischem RO-Wasser aufgeschlämmt und erneut zentrifugiert. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 6-2.

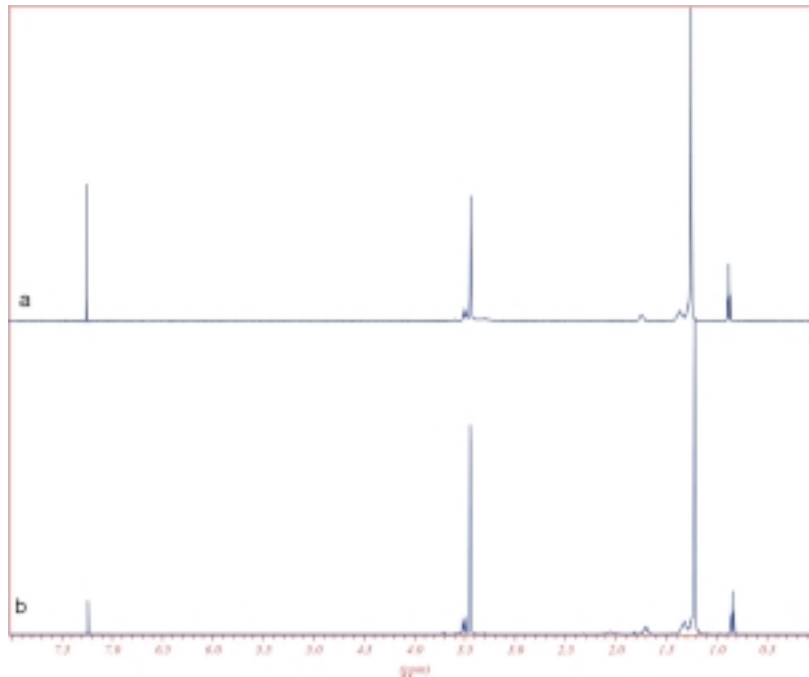


**Tabelle 6-2:** Leitfähigkeitsmessungen der wäßrigen Phase.

Zentrifugenzyklen je 15 min				
1	2	3	4	5
$3.5 \cdot 10^3 \mu\text{S}$	$5 \cdot 10^2 \mu\text{S}$	$2.5 \cdot 10^2 \mu\text{S}$	$8 \cdot 10 \mu\text{S}$	$5 \cdot 10 \mu\text{S}$

Bei weiteren Waschvorgängen des Polymers und anschließender Zentrifugation ändern sich die Werte minimal. Das Polymer wurde getrocknet und aufgrund von  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopischen Untersuchungen ein Restemulgatorgehalt im Polymer von 6 wt-% (bezogen auf das Polymer) gefunden.

Um den Emulgator aus den wäßrigen Lösungen zurückzugewinnen, wurde das Wasser entfernt, das erhaltene weiße Pulver in Ethanol/Aceton im Verhältnis 1 : 3 umkristallisiert und ebenfalls  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopisch untersucht. Das Spektrum stimmte mit dem des ursprünglichen Emulgators überein (Abbildung 6-1).



**Abbildung 6-1:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren des ursprünglichen (b) und des wiedergewonnenen Emulgators (a).

**Fazit**

Die Emulsion konnte bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  durch vier Gefriertau-Zyklen von je 2 Stunden zerstört werden. Das Polymer wurde durch fünffaches Waschen, Aufschlämmen, Zentrifugieren und Abpipettieren der wäßrigen Lösung bis auf 6 wt-% vom Emulgator befreit. Dieser Rest Emulgator kann sich bei der Weiterverarbeitung des Materials negativ auswirken. Der Aufwand, den Emulgator zu entfernen, ist sehr hoch und der Erfolg bislang unzureichend. Das OTAC konnte in reiner Form zurückgewonnen werden, so daß weitere Versuche bei niedrigeren Temperaturen und mehrfachem Waschen sinnvoll wären.

## 7 Ergebnisse und Diskussion

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, daß eine in-situ Polymerisation via Mikroemulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA/PnBA-Polymerblends generell möglich ist. Allerdings war es nicht möglich, wie zuerst angenommen, ein Polymerblend durch einen einstufigen Prozeß zu erzeugen. Es hat sich herausgestellt, daß große Makromonomere, wie PnBA oder PMMA, durch die dichte Emulgatorschicht nicht in das Innere der Micellen gelangen können. Aus diesem Grund war es auch nicht möglich eine Lösung aus MMA und PnBA in den Micellen zu erzeugen, die nach der MMA Polymerisation ein Blend hervorbringen sollte. Deswegen wurde ein zweistufiges Verfahren herangezogen, bei dem zunächst das *n*-BA in die Micellen gebracht und dort polymerisiert wurde. Im zweiten Schritt erfolgte dann die MMA Zugabe und Polymerisation. Diese zweistufige Methode kann für den späteren Einsatz des Materials durchaus Vorteile mit sich bringen, da die Molmassen beider Polymere individuell durch die Zugabe eines Reglers eingestellt werden können. Allerdings war die Einstellung der mittleren Molmasse des PnBA mit Schwierigkeiten verbunden. Die erzielte mittlere Molmasse zeigte nicht die für die MMA-Homopolymerisation gefundene Abhängigkeit von der Reglerkonzentration (Abbildung 4-4). Die Einstellung der Molmasse des PnBA unterhalb einer bestimmten Molmasse war nicht möglich, da die radikalische Polymerisation von Acrylsäurederivaten zu verzweigten Produkten führt, die durch Übertragungsreaktionen des am  $\alpha$ -Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatoms verursacht werden. Da solche verzweigten Produkte die Stabilität und vor allem die Qualität der resultierenden Polymerblends durch Quellungsprozesse stark beeinträchtigen, wurden die Verzweigungen durch die Erhöhung der Reglerkonzentration auf  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (im Vergleich zu der MMA Homopolymerisation:  $c(\text{Regler}) = 0.0163 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) und durch die kontinuierliche Reglerzugabe bei der *n*-BA Homopolymerisation unterdrückt. Auf diese Weise wurde PnBA mit einer mittleren Molmasse von  $1.04 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  und einem Dispersionsindex von 5.6 hergestellt (zum Vergleich Acronal 4F:  $M_n = 0.6 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $D = 4.8$ ). Eine weitere Erhöhung der Reglerkonzentration wäre nicht sinnvoll gewesen, da dies zu einer zusätzli-

chen Verunreinigung des Produktes geführt hätte. Das während der Mikroemulsionspolymerisation gebildete PMMA wies eine mittlere Molmasse von  $0.72 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  und einen Dispersionsindex von 1.5 auf.

Die gemessenen Zeit-Umsatz-Verläufe der Homopolymerisationen von MMA und *n*-BA zeigen gute Übereinstimmungen mit den Literaturwerten und sowohl Dilatometrie als auch Kalorimetrie erwiesen sich als geeignete Untersuchungsverfahren (Abbildung 4-2 und 4-5). Größere Abweichungen bei den dilatometrischen Messungen resultierten hauptsächlich aus der Zugabe der kalten Initiatorlösung in die vorgeheizte Mikroemulsion; die durch die startende Reaktion hervorgerufene Kontraktion wurde durch die Ausdehnung der kälteren Initiatorlösung überdeckt. Grundsätzlich wurde ein nahezu vollständiger Umsatz in wenigen Minuten (MMA: 33 min; *n*-BA: 30 min) erreicht. Schwierigkeiten, die durch nicht umgesetztes Monomer entstehen könnten, wie das Aufquellen des Produktes, können somit vollständig ausgeschlossen werden.

Abbildung 4-3 und 4-6 (Reaktionsgeschwindigkeits-Umsatz-Verläufe der beiden Homopolymerisationen) zeigen ebenfalls gute Übereinstimmungen mit den Literaturdaten. Es wurden hohe Reaktionsgeschwindigkeiten (ca.  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) bei beiden erzielt und keine Intervalle konstanter Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Daraus folgt, daß im Gegensatz zur Emulsionspolymerisation nach Beendigung der Keimbildungsperiode kein Monomer aus den Monomertropfen in die initiierten Micellen nachgeliefert wird, sondern die Verteilung des Monomeren zu diesem Zeitpunkt bereits abgeschlossen ist und nur noch das in den Micellen anwesende Monomer polymerisiert wird.

Es wurden Polymerblends mit unterschiedlichen Molmassen und Zusammensetzung hergestellt, um die optimalen Parameter für eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu ermitteln. Sinnvoll sind Zusätze der Elastomerkomponente von 5 bis 30 wt-%. Während Blends mit bis zu 20 wt-% *PnBA* noch als weißes rieselfähiges Pulver anfielen, wurde die Konsistenz der Produkte mit zunehmender Menge der Elastomerkomponente klebriger, was auf eine beginnende Phasenumkehr schließen läßt, bei der die Eigenschaften des *PnBA* immer weiter in den Vordergrund rücken.

Um zu untersuchen, ob die feine Verteilung der beiden nicht mischbaren Polymere noch weiter verbessert werden kann, wurden PMMA-Makromonomere hergestellt und auf das Rückgrat des sich bildenden PnBA aufgepfropft. Wirkungsvoller sind Diblockcopolymere, die sich zwischen den Phasen anordnen und in der Lage sind, diese besser miteinander zu verbinden. Da große Makromoleküle nicht in die Micellen gebracht und auch geeignete Diblockcopolymere nicht mittels Mikroemulsionspolymerisation hergestellt werden konnten, wurde die Alternative der Pfropfung herangezogen. Die Art der Pfropfungen wurde durch  $^{13}\text{C}$ -Festkörper NMR Spektroskopie ermittelt, die Messungen ergaben für das Pfropfcopolymer zwei verschiedene Relaxationszeiten ( $10.7 \pm 2.0$  ms und  $0.7 \pm 0.1$  ms) des PMMA- $\alpha$ -Kohlenstoffatoms, die beide niedrigere Werte aufweisen als ein entsprechendes PMMA-Oligomer ( $17.3 \pm 0.8$  ms). Daraus werden unterschiedliche Beweglichkeiten der Pfropfcopolymeren abgeleitet, der größte Teil (78 %) befindet sich im Inneren der Latexpartikel und ist deshalb in seiner Bewegung eingeschränkt, der Rest (22 %) wird den beweglicheren Ketten an der Oberfläche zugeordnet. Im Anschluß an die Pfropfcopolymerisation wurde das MMA zugegeben und polymerisiert. Um den genauen Einfluß der PMMA-Makromonomere auf die mechanischen Eigenschaften der Polymerblends untersuchen zu können, wurde die Methode der faktoriellen Versuchsplanung angewendet. Als Faktoren wurden die Anteile von MMA und PMMA-MM gewählt und als Zielgrößen wurde zum einen der  $E$ -Modul und zum anderen die Längenänderung des Zugstabes bei konstanter Zugspannung von  $40 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ . Durch Variation der Faktoren zwischen zwei Niveaus (+ und -) konnte der Einfluß beider Faktoren auf die Zielgrößen durch nur vier Versuche untersucht werden. Aussagen über die mechanischen Eigenschaften aller hergestellten Polymerblends konnten aber nur gemacht werden, nachdem eine geeignete Methode der Untersuchung gefunden wurde.

Die Partikelgröße wurde mittels DLS-Messungen untersucht und durch REM-Aufnahmen belegt. Die Endlatexteilchen wiesen einen Durchmesser von 50 nm auf. Daneben lagen leere Micellen mit einem Durchmesser von 2 nm vor. Ob sich die Partikelgröße während der Polymerisation verändert hatte, konnte nicht untersucht werden. Denn bei der Probenvorbereitung wurden diese mit einem zehnfachen Überschuß an deionisiertem Wasser verdünnt, dabei diffundierten eventuell die Monomermoleküle aus den Partikeln in die wäßrige Phase, um das thermodynamische Gleichgewicht zu erhalten. Die Messung zeigte folglich

nur die monomerentleerten Polymerpartikel. Die Literatur weist jedoch darauf hin, daß die Endlatexpartikel einen größeren Durchmesser aufweisen als anfängliche Partikel.<sup>[29]</sup> Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß nicht alle Tropfen zu Partikeln werden. Nur ein geringer Teil der Micellen wird nucleiert, während ein anderer Teil zur Stabilisierung der entstehenden Polymerpartikel benötigt wird. Restlicher Emulgator bildet leere coexistierende Micellen mit einem Durchmesser von 2 nm. Die REM-Aufnahme (Abbildung 4-10) bestätigt die geringe Partikelgröße der Produkte. Die Aufnahme zeigt jedoch auch, daß die einzelnen Partikel bei der Aufarbeitung des Produktes zu Sekundärpartikeln agglomerierten.

Der letzte Abschnitt hat gezeigt, daß durch die Mikroemulsionspolymerisation tatsächlich Partikel gebildet wurden, die einen Durchmesser von 50 nm nicht überschreiten. Es kann folglich davon ausgegangen werden, daß das Ziel einer sehr feinen Verteilung der Elastomerkomponente in der PMMA-Matrix erreicht wurde. Die Feinstverteilungen konnten durch TEM-Aufnahmen belegt werden. In Abbildung 5-1 ist zu erkennen, daß das PnBA homogen in der PMMA-Matrix verteilt vorliegt. Mit zunehmendem Anteil an PnBA (Abbildung 5-2 bis 5-4) verändert sich die Struktur der Proben. Bis zu einem Gehalt von 70 wt-% PnBA wirkt die Oberfläche der Probe zunehmend rauer und unstrukturierter. Dieser Umstand kann mit der einsetzenden Phasenumkehr erklärt werden, bei der zunächst ein kontinuierlicher Übergang durchlaufen wird, bis das PMMA zur dispersen Phase wird und das PnBA das Matrix-Polymer bildet. In den Abbildungen 5-5 und 5-6 erscheint die Struktur der Proben wieder sehr viel feiner und die Oberfläche glatter, was auf eine abgeschlossene Phasenumkehr hinweist.

Durch die Zugabe der PMMA-Makromonomere konnte die Struktur der Polymerblends verbessert werden, dies wird vor allem bei dem Vergleich der Abbildungen 5-4 und 5-8 deutlich. Der 0.1 wt-% Zusatz des PMMA-Makromonomers kann die homogene Verteilung des PnBA unterstützen und stabilisieren, daraus kann eine verbesserte Phasenvermittlung geschlossen werden. Dies wird ebenfalls auf der Abbildung 5-8 deutlich, denn die Oberfläche des 70/30 Blends ist erheblich glatter und strukturierter als in Abbildung 5-4 (70/30 Blend ohne PMMA-Makromonomer). Das Makromonomer hat zu einer Verbesserung der gesamten Konstitution des Blends beigetragen, über eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften können jedoch keine Rückschlüsse gezogen werden.

Die Morphologie eines Primärpartikels konnte nicht aufgeklärt werden. Durch den Fällungsprozeß agglomerierten die Primärpartikel zu größeren Sekundärpartikeln, so daß die Grenzen zwischen den einzelnen Teilchen nicht erkennbar waren. Eine 85 000-fache Vergrößerung der TEM-Aufnahmen ließ keine Schlüsse zu, ob es sich um eine feine Verteilung des PnBA in der PMMA-Matrix handelte oder ob gegebenenfalls eine Kern-Schale-Morphologie entstanden war. Diese Morphologien entstehen meist durch semikontinuierliche Zugabe des zweiten Polymers, nachdem das erste in den Micellen hergestellt wurde. Bei dem angewendeten Verfahren erfolgte nach der Homopolymerisation des nBA die Zugabe der Gesamtmenge an MMA und unter der Bedingung, daß sich das PnBA im MMA löste, wurde dieses anschließend polymerisiert. Somit können sich die PnBA Molekülketten in den sich bildenden PMMA-Ketten verknäulen und eine homogene Verteilung gewährleisten. Dennoch kann eine andere Morphologie nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Die TEM-Aufnahmen konnten zwar Aufschluß über die Verteilung der Polymeren im Blend geben, nicht aber über die mechanischen Eigenschaften. Nachteilig für deren Bestimmung wirkten sich vor allem die geringen Mengen an Produkt aus (40 g), denn für ein technisches Verfahren wie das Spritzgießen werden erheblich größere Mengen benötigt. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, müssen die Probekörper identische Abmessungen haben und defektfrei sein. Da Versuche, Probekörper durch Formpressen in Presswerkzeugen herzustellen, keine zufriedenstellenden Ergebnisse erbrachten, wurden Zugstäbe durch Mikrospritzgießen erzeugt. Für Schlagzähigkeitsuntersuchungen waren sie aufgrund ihrer Abmessungen nicht geeignet. Schlagzähigkeitsmessungen weisen unter anderem eine hohe Streuung der Messwerte auf, so daß ebenso aus diesem Grund auf dieses Verfahren verzichtet wurde. In anderen vorliegenden Arbeiten wurden jedoch Schlagzähigkeitsversuche nach CHARPY durchgeführt, dies hat zur Folge, daß die Ergebnisse aus den Zugversuchen nicht mit den Schlagversuchen der anderen Arbeiten verglichen werden können.

Die Materialien konnten zunächst nicht in der Mikrospritzgußmaschine verarbeitet werden. Aufgrund der geringen Teilchengröße der Materialien konnte die Schnecke die Proben

nicht einziehen. Somit wurde die Korngröße des Pulvers durch einen abgewandelten Granuliertvorgang auf 2 mm vergrößert. Den Einfluß des beim Granulieren durchlaufenen Schmelzvorgangs auf die Morphologie und somit auf die späteren mechanischen Eigenschaften konnte jedoch nicht untersucht werden. Dazu hätten Proben in ihrer ursprünglichen Form (feines Pulver) verarbeitet werden müssen. In Anlehnung an die industrielle Herstellung von Granulaten, bei der gleichermaßen ein Schmelzvorgang durchlaufen wird, kann davon ausgegangen werden, daß das thermodynamische Gleichgewicht der Polymerblends nicht erreicht wurde. Die Diffusionsgeschwindigkeit der langen Polymerketten ist zu gering und die Schmelzzeit zu kurz, um die Morphologie nachhaltig zu beeinflussen. Die Zugstäbe konnten auf diesem Weg aber ohne weitere Probleme hergestellt werden. Im Anschluß daran wurden Zugversuche durchgeführt (Zuggeschwindigkeit =  $25 \text{ mm min}^{-1}$ , Zugtemperatur =  $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Die Ergebnisse der Zugversuche belegen, daß der *E*-Modul der Polymerblends mit steigendem *Pn*BA-Gehalt absinkt. Der *E*-Modul Wert des Materials mit einer 70/30 Zusammensetzung fällt stark ab (Abbildung 5-11), was auf eine beginnende Phasenumkehr schließen läßt, denn die Werte liegen weit unterhalb denen des PMMA und näher auf Seiten der Elastomerkomponente. Dieses Ergebnis liegt in guter Übereinstimmung mit den Strukturen, die durch TEM-Aufnahmen ermittelt wurden (Abbildung 5-4), in denen der Übergang bei gleicher Zusammensetzung erkennbar ist.

Aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven wird ersichtlich, daß die Zugfestigkeit der Proben mit steigendem *Pn*BA-Gehalt abnimmt. Auffällig bei Abbildung 5-12 ist zusätzlich die verkürzte Zugdehnung der 95/5 Probe ohne Regler. Bei der Herstellung dieses *Pn*BA Blends entstand aufgrund des hohen Verzweigungsgrades ein Mikrogel. Dieses Gel ist unlöslich in MMA; es quillt lediglich auf. Als Folge entstanden während der MMA Polymerisation keine einzelnen Makromolekülketten, die sich ungehindert verknäulen konnten, sondern vielmehr quasi Kern-Schale-Partikel. Im Vergleich dazu konnte sich das *Pn*BA ohne starken Verzweigungsgrad ungehindert mit PMMA-Ketten verschlaufen, woraus eine vergleichsweise erhöhte Zugdehnung resultierte.

Die verringerte Zugdehnung mit steigendem *Pn*BA-Anteil liegt in der feinen Struktur der Materialien begründet. Hinsichtlich der geringen Domänengröße wurde gleichzeitig die



Oberfläche der Elastomerkomponente um ein vielfaches, im Vergleich zu anderen Herstellungsverfahren, vergrößert. Aufgrund der schlechten Verträglichkeit beider Polymere wurden auf diese Weise zahlreiche Bruchstellen im Material erzeugt, die für die Verringerung der Zugdehnungen verantwortlich sind. Bei konstanter Zugspannung ( $45 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ) nimmt die Dehnung mit steigendem Elastomergehalt zu (Abbildung 5-12), weil bei Meßtemperaturen von  $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  die weiche PnBA Komponente länger elastisch bleiben als das spröde PMMA. Bis zu einer bestimmten Spannung kann das Material mit erhöhtem PnBA-Anteil diese besser kompensieren und daraus resultiert eine verbesserte Zugfestigkeit.

Der Übergang von dem elastischen zum plastischen Bereich der Proben (Streckgrenze) hängt stark von der Zusammensetzung der Blends ab, dieser wird mit zunehmendem Elastomeranteil zu niedrigeren Spannungswerten verschoben (Abbildung 5-12). Die PnBA Domänen liegen mit zunehmendem Anteil näher zusammen und die sich bildenden Crazes können sich schnell fortpflanzen; es kommt zu einer frühzeitigen Rißbildung. Weiterhin haben die PnBA-Partikel keine gute Haftung an der Matrix und schwach gebundene Elastomerteilchen sind mechanisch mit einem Loch in der Matrix zu vergleichen, dies führt bei Belastungen zu ungünstigen Spannungsverteilungen, die das Entstehen eines Risses gleichermaßen fördern. Aus diesem Grund weist der Kurvenverlauf des 70/30 Blends keinen nichtlinearen Bereich auf. Das Material wird nur elastisch verformt bevor es reißt. Aufgrund der bereits beschriebenen einsetzenden Phasenumkehr kann die Spannung kaum noch aufgenommen werden.

Durch den Zusatz der Makromonomere konnte die Zugfestigkeit der Proben nicht verbessert werden. Die Werte der  $E$ -Module wurden jedoch verringert. Zumindest wurde im Anfangsbereich eine Erhöhung der Zugfestigkeit erreicht und bei einer Zugspannung von  $80 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  wurde die Dehnung der Proben mit steigendem Makromonomer-Gehalt um ca. 50 % erhöht (Abbildung 5-13, 95/5-Reihe). Diese charakteristischen Unterschiede wurden bei einem PnBA-Anteil von 30 wt-% (Abbildung 5-14) nicht gefunden. Die Kurven weisen alle ähnliche Verläufe auf und nur die Zugfestigkeit des Blends mit einem niedrigen Makromonomer-Gehalt zeigt eine wenig erhöhte Zugdehnung. Die Blends mit PMMA-Makromonomeren sollten weitaus höhere Bruchdehnungen aufweisen als Blends ohne entsprechende Vermittler. Die Phasen sollten durch die Zugabe besser miteinander

verbunden werden, so daß nicht nur die Struktur homogener werden sollte, sondern ebenso die Zugfestigkeit verbessert werden sollte.

Mit Hilfe der faktoriellen Versuchsplanung und einer Auswertung mit dem Softwarepaket MODDE 5.0 konnte der Einfluß der Makromonomer- und der MMA-Konzentration ermittelt werden. Die Werte der einzelnen Niveaus waren gut gewählt, da der vorausgesagte Plot des Programms mit dem analysierten Plot übereinstimmte. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den Variablen; der Regressionskoeffizient liegt nahe eins.

Grundsätzlich zeigen die Ergebnisse der Abbildungen 5-15 bis 5-18 einen signifikanten Effekt des MMA-Anteil auf die jeweilige Zielgröße. Der Einfluß der PMMA-Makromonomer Menge ist nicht sehr bezeichnend. Der *E*-Modul sinkt mit abnehmendem MMA-Gehalt erwartungsgemäß, die Makromonomere beeinflussen diesen Effekt nur geringfügig. Dennoch steigt der Wert des *E*-Modul beim Übergang des niedrigen auf das hohe Niveau des Makromonomers an. Diese Tatsache kann ebenso auf die Erhöhung der Gesamtmenge an PMMA zurückgeführt werden. Die Längenänderung bei konstanter Zugspannung ( $40 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ) sollte mit sinkendem MMA- und steigendem PMMA-Makromonomer-Gehalt zunehmen. Dabei sollte die Menge des PMMA-Makromonomers einen größeren Einfluß, als die Auswertung ergeben hat, aufweisen. Mit zunehmender Konzentration an Verträglichkeitsvermittler sollte die Unterschußkomponente besser mit dem Matrixpolymer verankert werden. Dieser Effekt wird jedoch nicht beobachtet. Die geringe Kettenlänge des oligomeren PMMA reicht nicht aus, um eine zufriedenstellende Vermittlung der beiden Phasen zu gewährleisten. Durch eine Verlängerung der Molekülketten könnte die Zugdehnung verbessert werden.

Bei der Übertragung der Darstellung von Polymerblends durch Mikroemulsionspolymerisation aus dem Labor ins Technikum oder eine großtechnische Produktionsanlage müssen die Reaktionsvolumina und die Phasendurchmischung verändert werden. Letzteres würde aufgrund der thermodynamischen Stabilität dieser Emulsionen keine Schwierigkeiten mit sich bringen. Fraglich ist, ob die hohen Emulgatorkonzentrationen und die großen Mengen an Fällungsmitteln einen industriellen Einsatz ermöglichen. Die Eigenschaften des Produktes müßten dazu weit über denen aus anderen Herstellungsverfahren liegen. Die homo-

---

gene Verteilung der dispersen Phase in der Matrix durch die Mikroemulsionspolymerisation macht dieses Verfahren durchaus interessant. Die Phasen müssen zudem gut verankert sein, so daß die mechanischen Eigenschaften deutlich verbessert werden und keine große Oberfläche für Sollbrüche in das Material gebracht wird. Für die Emulgatorrückgewinnung bestehen Möglichkeiten für einen großtechnischen Einsatz, wenngleich sie mit sehr großem Aufwand verbunden sind. Als limitierend erweisen sich vor allem die hohen Kosten für das Fällungsmittel, die ebenfalls nicht durch Ausfrieren der Emulsion gesenkt werden (Energiekosten), sowie der geringe Feststoffanteil, der bei Mikroemulsionen erhalten wird.

## 8 Ausblick

Die Ergebnisse von Polymerblends mit PMMA/PnBA mittels Mikroemulsionspolymerisation weisen eine feine Verteilung der beiden Polymere ineinander auf, die durch die Zugabe von Makromonomeren noch verbessert werden konnte, die mechanischen Eigenschaften konnten nicht deutlich verbessert werden.

Um dies zu ermöglichen müssen weitere Versuche zur Wirksamkeit von PMMA-Makromonomeren durchgeführt werden. Dabei muß die Grenze der Molmasse dieses oligomeren PMMA untersucht werden, denn voraussichtlich ist die hier eingestellte Molmasse zu gering, um wirksam die beiden Phasen verankern zu können. Weiterhin sollten die Anzahl und die Art der Pfropfungen intensiver untersucht werden, damit deren Wirksamkeit begründet werden kann.

Es sollte eine Möglichkeit gefunden werden, die Ergebnisse der Zugversuche mit Mikroschulterzugstäben in Einklang mit den entsprechenden DIN-Normen zu bringen, damit nicht nur qualitative sondern auch quantitative Aussagen zu den Ergebnissen gemacht werden können.

Im diesem Zusammenhang ist es notwendig Zugstäbe von Polymerblends anzufertigen, die durch andere Verfahren hergestellt wurden, um deren *E*-Module und Zugfestigkeiten zu untersuchen.<sup>[4,17,19]</sup> Somit könnten die unterschiedlichen PMMA/PnBA Polymerblends miteinander verglichen werden und auch hier die Qualität der einzelnen Verfahren beurteilt werden. Bis jetzt stehen nur Ergebnisse aus Schlagzähigkeitsmessungen nach CHARPY zur Verfügung.

Da der *E*-Modul temperaturabhängig ist, müßten Zugversuche mit einem definierten Temperaturprofil durchgeführt werden. Auf diesem Weg könnten umfassenden Ergebnisse über die Materialeigenschaften erzielt werden. Das Einsatzgebiet der hergestellten Polymer-

blends könnte genau abgesteckt werden, denn mit veränderten Temperaturen ändert sich die Zugfestigkeit und die Streckgrenzen werden verschoben.

Für eine technische Anwendung der Mikroemulsionspolymerisation müssen der Feststoffgehalt erhöht und günstigere Wege gefunden werden, die Emulsion zu zerstören und den Emulgator zurückzugewinnen, unter Berücksichtigung der vollständigen Emulgatorentfernung in Hinblick auf die Reinheit des Produktes.

Abschließend kann formuliert werden, daß der Änderung der Verfahrensbedingungen bestehender Polymerisationen der Vorzug gegenüber der Entwicklung neuer Reaktionsverfahren gegeben werden sollte.

# 9 Anhang

## 9.1 Geräte

- DLS-Gerät der Ruhruniversität Bochum  
ALV 5000 / E Laser Vertriebsgesellschaft  
He / Ne Light Scattering Electronics (632 nm) Winkel 90°  
Cumulant 2. Ordnung
- Isoperiboles Kalorimeter IPB-KAL 2
- GPC: Knauer Differentialrefraktometer / Viskosimeter, Eluent: Chloroform, Säulen: MZ SDplus
- $^1\text{H}$ -NMR Spektrometer: Bruker DRX 500 Avance (11.75 Tesla)  
Alle Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen.
- Festkörper NMR: Bruker DMX 300 Avance (7.05 Tesla)
- Zentrifuge: Hettich Universal 16 / 16R
- Ultrazentrifugalmühle: Retsch ZM100, 12-Zahn-Rotor, 2 mm Ringsieb
- Mikrospritzgußmaschine: Ferromatic Milacion Maschinenbau GmbH
- TEM: Gerät der Firma Zeiss EM 900, Beschleunigungsspannung 80 kV
- REM: Gerät der Firma Zeiss 960 A

## 9.2 Tabellen

**Tabelle 9-1:** Physikalische Größen der Monomere.

Substanz	Molmasse $\text{g mol}^{-1}$	Dichte $\text{g cm}^{-3}$	Polymerisationswärme $\text{KJ mol}^{-1}$
MMA	100.12	0.944	54.39 <sup>[69]</sup>
<i>n</i> -BA	128.17	0.898	62.76 <sup>[70]</sup>

**Tabelle 9-2:** Einstellungen des Kalorimeters.

Thermostattemperatur	60 °C
Offsettemperatur	63 °C
Magnetrührergeschwindigkeit <sup>a</sup>	350 U · min <sup>-1</sup>
KPG-Rührergeschwindigkeit	620 U · min <sup>-1</sup>

<sup>a</sup> Für das Ballastgefäß.

**Tabelle 9-3:** Ansatz für einen Kalorimeterversuch.

Komponente	<i>m</i> g	<i>n</i> mol
OTAC	26	0.075
RO-Wasser <sup>****</sup>	350	-
MMA	24	0.24
APS <sup>a</sup>	0.24	$1.04 \cdot 10^{-3}$

<sup>a</sup> 1 wt-% bezogen auf das Monomer.

\*\*\*\* Aus der institutseigenen Revers-Osmose Anlage, die VE-Wasser von möglichen Feinstschwebstoffen befreit.

**Tabelle 9-4:** Daten der dilatometrisch und kalorimetrisch gemessenen Zeit-Umsatz-Verläufe der MMA Homopolymerisation.<sup>a</sup>

Kalorimeterdaten						Dilatometerdaten	
t <sub>kal</sub> min	U <sub>kal</sub> %	t <sub>kal</sub> min	U <sub>kal</sub> %	t <sub>kal</sub> min	U <sub>kal</sub> %	t <sub>dil</sub> min	U <sub>dil</sub> %
0	0	19.42	87	30.15	94	0.0	0
8.00	1	19.66	88	30.39	94	7.0	1
9.00	2	20.14	89	30.62	94	10.0	2
11.00	2	20.38	89	30.86	94	12.0	3
12.00	3	21.33	91	31.82	95	13.0	6
13.20	8	21.57	91	32.05	95	14.0	13
13.30	11	22.52	92	32.29	95	15.5	23
13.40	14	22.76	92	32.53	95	16.0	36
13.50	17	23.00	92	34.2	95	17.0	47
14.00	23	23.24	92	34.44	96	18.0	56
14.42	32	24.19	92	35.15	96	18.5	64
14.65	36	24.43	93	35.39	96	19.0	72
14.89	40	24.67	93	36.11	96	20.0	78
15.00	47	25.62	93	36.34	96	21.0	85
15.85	55	25.86	93	36.58	96	23.0	90
16.09	58	26.10	93	36.82	96	27.0	93
16.32	62	27.05	93	37.54	96	28.0	95
16.56	65	27.29	93	37.77	96	29.0	96
17.00	72	27.53	93	38.01	96	31.0	97
17.75	77	27.76	93	38.73	96	35.0	98
17.99	80	28.72	94	38.97	96	40.0	98
18.23	81	28.96	94	39.20	96	45.0	98
18.47	83	29.19	94	39.92	96		

<sup>a</sup> kal = Kalorimeter, dil = Dilatometer



**Tabelle 9-5:** Abhängigkeit der Molmassen  $M_n$  und  $M_w$  und des Dispersionsindex  $D$  der MMA Homopolymerisation von der  $n$ -Dodecylmercaptan-Konzentration.

Versuch	Versuchs- nummer	$c_{\text{Regler}}$ $\text{mol L}^{-1}$	$M_n$ $10^5 \text{ g mol}^{-1}$	$M_w$ $10^5 \text{ g mol}^{-1}$	$D$
1	ME 10	0.000	15.00	19.40	1.3
2	ME 54	0.005	2.50	3.5	1.4
3	ME 06	0.0163	0.72	1.1	1.5
4	ME 09	0.026	0.50	7.6	1.5

**Tabelle 9-6:** Daten der dilatometrisch und kalorimetrisch gemessenen Zeit-Umsatz-Verläufe der  $n$ -BA Homopolymerisation.<sup>a</sup>

Kalorimeterdaten				Dilatometerdaten			
$t_{\text{kal}}$ min	$U_{\text{kal}}$ %	$t_{\text{kal}}$ min	$U_{\text{kal}}$ %	$t_{\text{dil}}$ min	$U_{\text{dil}}$ %	$t_{\text{dil}}$ min	$U_{\text{dil}}$ %
5.00	0	12.63	88	0.00	0.00	14.10	80.00
5.32	0	12.95	89	1.10	0.00	15.00	86.27
5.64	0	13.26	90	1.30	0.00	17.07	88.24
5.95	0	13.58	91	1.48	0.00	18.01	90.20
6.27	1	13.90	91	3.20	0.00	19.26	92.16
6.59	2	14.22	92	4.00	0.50	21.37	94.00
6.91	2	14.54	92	4.34	0.98	23.16	94.12
7.23	2	14.85	92	5.25	1.20	24.00	95.00
7.54	3	15.17	92	6.33	1.50	26.00	95.00
7.86	4	15.49	92	6.54	2.00		
8.18	5	15.73	93	8.10	3.00		
8.50	7	16.04	93	9.00	6.30		
8.81	8	16.36	93	10.00	11.84		
9.13	12	16.68	93	10.50	19.61		
9.45	21	17.00	93	11.20	33.33		
9.77	35	17.32	93	11.70	47.06		
10.09	48	17.63	94	12.39	56.86		
10.40	58	17.95	94	12.44	58.82		
10.72	66	18.27	94	12.53	62.75		
11.04	72	18.59	94	13.00	68.63		
11.36	77	18.90	94	13.23	70.59		
11.67	81	20.00	94.5	13.32	72.55		
11.99	84	21.00	95	13.42	74.51		
12.31	86	23.00	95	13.58	76.47		

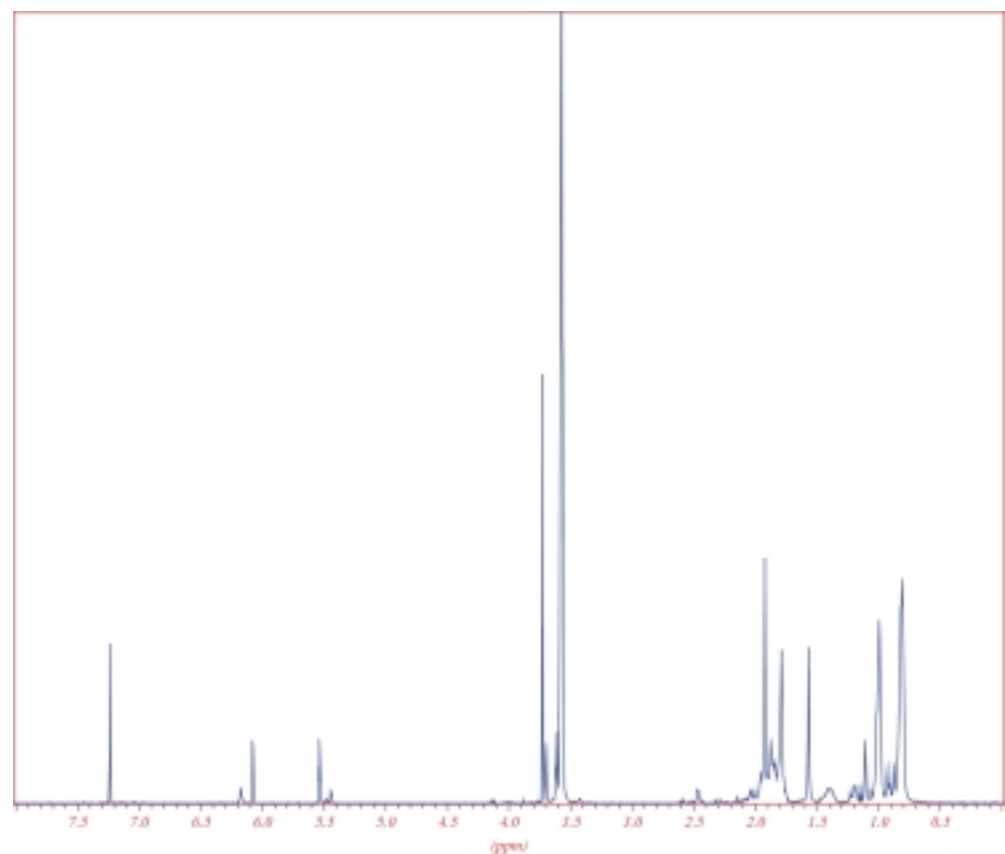


Abbildung 9-1: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des PMMA-Makromonomers.

Tabelle 9-7: Einstellungen der Mikrospritzgußmaschine.

		Schnecke	Werkzeug
Einspritzdruck (x 10)	[bar]	115	110
Einspritzgeschwindigkeit	[mm s <sup>-1</sup> ]	150	10
Einspritzzeit	[s]	0.25	10

Der Umschaltdruck beträgt 1700 bar und der Plastifizierweg 25 mm.

Tabelle 9-8: Temperaturen in der Mikrospritzgußmaschine.

Oben °C	Mitte °C	Unten °C	Spitze °C	Heißkanal °C	Werkzeug °C
95	180 / 190	220	230	255	95

**Tabelle 9-9:** In der Zugmaschine gemessene *E*-Module der Polymerblends mit und ohne PMMA-Makromonomer und die daraus resultierenden Mittelwerte.

PMMA BASF	ME 56 PMMA (Regler)	ME 59 95 / 5 (Regler)	ME 69 95 / 5 (ohne Regler)	ME 63 90 / 10	ME 64 80 / 20	ME 65 70 / 30	ME 73-1 95/5/01 <sup>a</sup>	ME 73-2 73/30/0.1 <sup>a</sup>	ME 73-3 70/30/0.05 <sup>a</sup>	ME73-4 95/5/0.05 <sup>a</sup>
<i>E</i> / N · mm <sup>-2</sup>										
4335	3699	3743	3858	3890	3602	2109	3637	2129	2110	3297
4590	3575	3811	4189	3722	3521	2200	3139	2332	2018	3067
4221	4496	3983	3599	3451	3259	2180	3348	2200	1986	3240
4334	4259	3948	4108	3339	3396	1986	3221	1859	2053	3212
4259	4352	3933	3751	3245	3873	2008	3351	2121	1998	3197
4248	4295	3890			3295					
4336		3903								
		3946								
4332	4113	3882	3899	3529	3491	2096	3339	2128	2033	3203

<sup>a</sup>Zusammensetzung: PMMA wt-%/PnBA wt-%/PMMA-MM wt-% bezogen auf Gesamtpolymermenge.

# Literaturverzeichnis

- 1 J.H. Wendorff in: Kuststofftechnik; *Aufbereiten von Polymerblends*, VDI Verlag, Düsseldorf, **1989**.
- 2 G. W. Becker, D. Braun, *Kunststoff Handbuch*, Band 3/2 Technische Polymerblends, Carl Hanser Verlag, **1993**.
- 3 R. Vieweg, F. Esser, *Kunststoffhandbuch Band IX*, Carl Hanser Verlag, München, **1975**.
- 4 Dipl. Chem. A. Strunk-Westermann, *Dissertation*, Universität Essen, **2000**.
- 5 A. Ajji, L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.* **1996**, 36, 1574-1585.
- 6 H. G. Elias, *Makromoleküle*, Band 1, Hüthig & Wepf Verlag, 1990, S. 603-665.
- 7 J. L. Gonzalez-Ortiz, J. M. Asua, *Macromolecules* **1995**, 28, 3135-3145.
- 8 V. Nelliappan, M. S. El-Aasser, A. Klein, E. S. Daniels, J. E. Roberts, R. A. Pearson, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 60, 581-593.
- 9 P. Rajatapiti, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *J. Macromol. Sci. A* **1995**, 32, 1445-1460.
- 10 M. D. Barnes, K. C. Ng, K. Fukui, B. G. Sumpter, D. W. Noid, *Macromolecules* **1999**, 32, 7183-7189.
- 11 S. Datta, D. J. Lohse, *Polymeric Compatibilizers*, Hanser Publishers, **1996**, S. 3 ff.
- 12 L. A. Utracki, A. Lezek, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser Publishers, **1989**, S. 29 ff.
- 13 B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Band IV, E. Vollmert-Verlag Karlsruhe **1980**, S. 223.
- 14 E. A. Grulke in: *Polymer Handbook*, V. Physical Constants of some Important Polymers, Wiley & Sons **1989**, VII / 519 ff.
- 15 L. G. Hughes, G. Britt, *J. Appl. Polym. Sci.* **1961**, 5, 337-348.
- 16 D. Paul, C. B. Bucknall, *Polymer Blends*, Vol. 2, John Wiley & Sons, **2000**, S. 374 ff.
- 17 M. Rother, *Diplomarbeit*, Universität Essen, **1999**.
- 18 M. Schulte, *Diplomarbeit*, Universität Essen, **1999**.

- 
- 19 Dipl. Chem. M. Stenert, *Dissertation*, Universität Essen, **2000**.
  - 20 M. E. Soderquist, R. P. Dion in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering: High Impact Polystyren*, Vol. 16, Wiley & Sons, **1989**, S. 88 ff.
  - 21 R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization*, Academic Press, **1995**.
  - 22 H. Jinnai, T. Hashimoto, D. Lee, S.-H. Chen, *Macromol.* **1997**, 30, 130-136.
  - 23 J. O. Stoffer, T. J. Bone, *J. Polym. Sci.* **1980**, 18, 2641.
  - 24 S. Loh, L. Gan, C. Chew, *J. Macromol. Sci.* **1995**, A32(10), 1681-97.
  - 25 I. Capek, P. Potisk, *J. Polym. Sci.* **1995**, 33, 1675-83.
  - 26 J. Puig, E. Kaler, *Colloid & Polym. Sci.* **1993**, 271, 114-23.
  - 27 P. De Gennes, C. Taupin, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 2294-2304.
  - 28 J. Morgan, K. Lusvardi, E. Kaler, *Macromol.* 1997, 30, 1897.
  - 29 M. Antonietti, W. Bremser, D. Müschenborn, C. Rosenauer, *Macromol.* **1991**, 24, 6636-43.
  - 30 M. Antonietti, S. Lohmann, *Macromol.* **1992**, 25, 1139-43.
  - 31 M. Antonietti, T. Nestl, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 2, 441.
  - 32 Chi Wu, *Macromol.* **1994**, 27, 298-99.
  - 33 F. Candau, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* **1986**, 9, 718.
  - 34 J. E. Schulman, W. Stoeckenius, L. Prince, *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1677.
  - 35 C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley: New York, **1980**.
  - 36 I. Capek, P. Potisk, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 723.
  - 37 L. Rodriguez, J. Puig, E. Kaler, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 48, 775-86.
  - 38 S. C. Pilcher, W. T. Ford, *Macromol.* **1998**, 31, 3454-3460.
  - 39 X. L. Xu, B. Fei, Z. Zhang, M. Zhang, *J. Polym. Sci.* **1996**, 34, 1657-61.
  - 40 V. Perez-Luna, J. Puig, E. Kaler, *Langmuir* **1990**, 6, 1040-1044.
  - 41 Siaw-Ee Loh, Leong-Ming Gan, Chwee-Har Chew, *J. Macromol. Sci. A* **1995**, 32, 1681-97.
  - 42 I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, 80, 85-149.
  - 43 X. L. Xu, Z.-C. Zhang, X.-W. Ge, M.-W. Zhang, *Colloid Polym. Sci.* **1998**, 276, 534-538.
  - 44 L. M. Gan, K. C. Lee, C. H. Chew, S. C. Ng, *Langmuir* **1995**, 11, 449-454.

- 
- 45 T. Stockhausen, M. Klocke, J. Maltzahn, J. Prüß, H.-U. Moritz, 2. *DECHEMA-Workshop*, Reaktionskalorimetrie **1995**.
- 46 S. Roy, S. Devi, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 62, 1509-1516.
- 47 I. Capek, P. Potisk, *Eur. Polym. J.* **1995**, 31, 1269-1277.
- 48 B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Band I, E. Vollmert-Verlag Karlsruhe **1980**, S. 33.
- 49 Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band XIV/1, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1961**, S. 297-327.
- 50 E. Mendizabal, J. Flores, J. E. Puig, F. Lopez-Serrano, J. Alvarez, *Eur. Polym. J.* **1998**, 34, 411-420.
- 51 A. P. Full, E. W. Kaler, J. Arellano, J. E. Puig, *Macromol.* **1996**, 29, 2764-2775.
- 52 P. Rajatapiti, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 61, 891-900.
- 53 P. Rajatapiti, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63, 205-219.
- 54 Hong-Quan Xie, Shi-Biao Zhou, *J. Macrom. Sci.* **1990**, 27, 491-507.
- 55 V. Nelliappan, M. S. El-Aasser, A. Klein, E. S. Daniels, J. E. Roberts, *J. Polym. Sci.* **1996**, 34, 3173-81.
- 56 V. Nelliappan, M. S. El-Aasser, A. Klein, E. S. Daniels, J. E. Roberts, *J. Polym. Sci.* **1996**, 34, 3183-90.
- 57 R. Amin Sanayei, K. F. O'Driscoll, *J. Macromol. Sci. A* **1989**, 26, 1137-1149.
- 58 A. F. Burczyk, K. F. O'Driscoll, G. L. Rempel, *J. Polym. Sci.* **1984**, 22, 3255-3262.
- 59 A. Bakac, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5197-5202.
- 60 K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess, *Multidimensional solid-state nmr and polymers*, Academic Press, London, **1994**.
- 61 E.R. Andrew, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **1959**, 209, 505.
- 62 M. Mehring, *High resolution nmr in solids*, Springer, Berlin, **1983**.
- 63 L.C. Sawyer, D. T. Grupp, *Polymer Microscopy*, VII. Auflage, Chapman and Hall, London **1987**.
- 64 R. Janda, *Kunststoffverbundsysteme: Grundlagen, Anwendung, Verarbeitung, Prüfung*, VCH-Verlag, **1990**.
- 65 H. J. Orthmann, H. J. Mair, *Die Prüfung thermoplastischer Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag München, **1971**, S. 58 ff.

- 
- 66 G. Menges, *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag München, **1990**, S. 121 ff.
- 67 W. Michaeli, *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*, Carl Hanser Verlag München, **1992**, S. 47 ff.
- 68 E. Hornbogen, *Werkstoffe - Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*, 6. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **1994**, S.12.
- 69 Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3. Auflage, Wiley-Interscience, New York **1989**.
- 70 F. Kollinsky, *Verfroniek* **1959**, 32, 74.

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name: Beate Bannemann  
Wohnort: Stolbergstraße 68  
45355 Essen  
Telefon: 0178 / 2580258  
Geboren am: 18.Mai 1969 in Orsoy  
Familienstand: ledig

### **Schul Ausbildung**

07 / 75 - 06 / 79 Städtische katholische Grundschule Moers  
07 / 79 - 06 / 88 Grafschafter Gymnasium Moers  
Abschluß: Abitur

### **Auslandsaufenthalt**

08 / 88 - 07 / 89 Aupair in Laguna Beach / CA, USA

### **Hochschulausbildung**

10 / 89 Immatrikulation im Fachbereich Chemie der Universität Essen  
04 / 92 Vordiplomprüfung  
08 / 97 - 03 / 98 Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie, Arbeitsgruppe  
Prof. Dr. E. Staude, Thema: Separation von Aminosäuregemischen  
mit geladenen Nanofiltrationsmembranen  
Abschluß als Diplom-Chemiker  
Seit 07 / 1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter m Institut für Technische Chemie  
der Universität Essen und Anfertigung der vorliegenden  
Doktorarbeit



